

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshiaki KAWAMONZEN, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: POLYIMIDE OPTICAL MATERIALS, POLYIMIDE PRECURSOR SOLUTIONS AND OPTICAL
WAVEGUIDE ELEMENTS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**:
Application No. _____ Date Filed _____

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

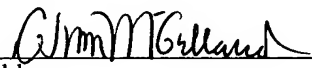
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-318239	October 31, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 3 1 日
Date of Application:

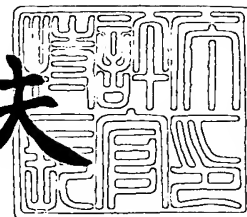
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 8 2 3 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 1 8 2 3 9]

出 願 人 株式会社東芝
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000204732

【提出日】 平成14年10月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 73/10

【発明の名称】 ポリイミド光学材料、ポリイミド前駆体溶液、および光導波路素子

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

 【氏名】 川門前 善洋

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

 【氏名】 中山 俊夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000003078

 【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

 【識別番号】 100058479

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴江 武彦

 【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084618

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

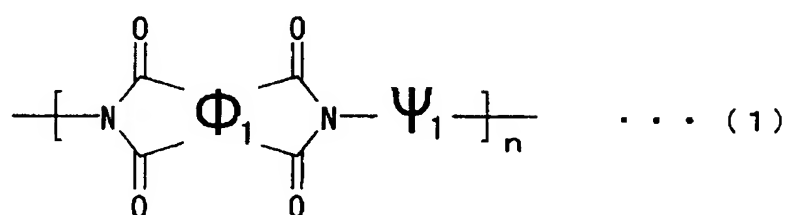
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリイミド光学材料、ポリイミド前駆体溶液、および光導波路素子

【特許請求の範囲】

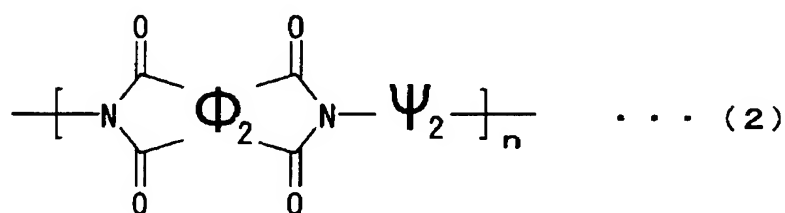
【請求項 1】 下記一般式（１）、（２）または（３）で表される繰り返し単位を有する複素環含有ポリイミドを含有することを特徴とするポリイミド光学材料。

【化 1】



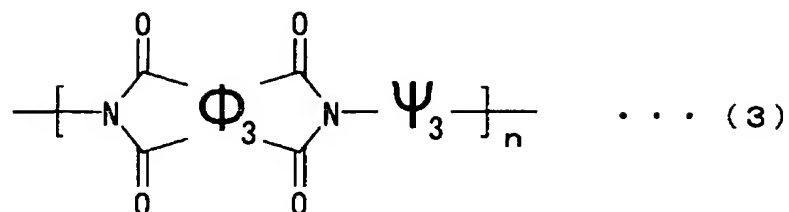
（上記一般式（１）中、 Φ_1 は４価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記（ａ）群から選ばれる４価の複素環基を０．２モル当量以上含む。 Ψ_1 は２価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。nは正の整数を示す。）

【化 2】



（上記一般式（２）中、 Φ_2 は４価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。 Ψ_2 は２価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記（ｂ）から選ばれる２価の複素環基を０．２モル当量以上含む。nは正の整数を示す。）

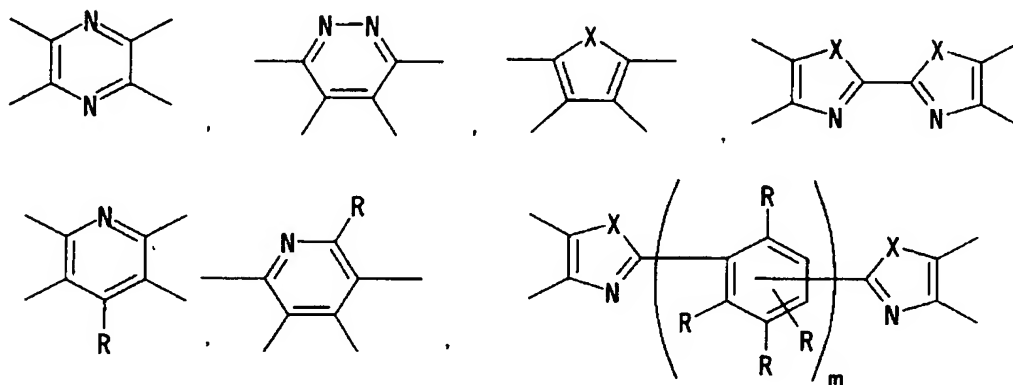
【化3】



(上記一般式(3)中、 Φ_3 は4価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(a)群から選ばれる4価の複素環基を0.1モル当量以上含む。 Ψ_3 は2価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(b)から選ばれる2価の複素環基を0.1モル当量以上含む。 n は正の整数を示す。)

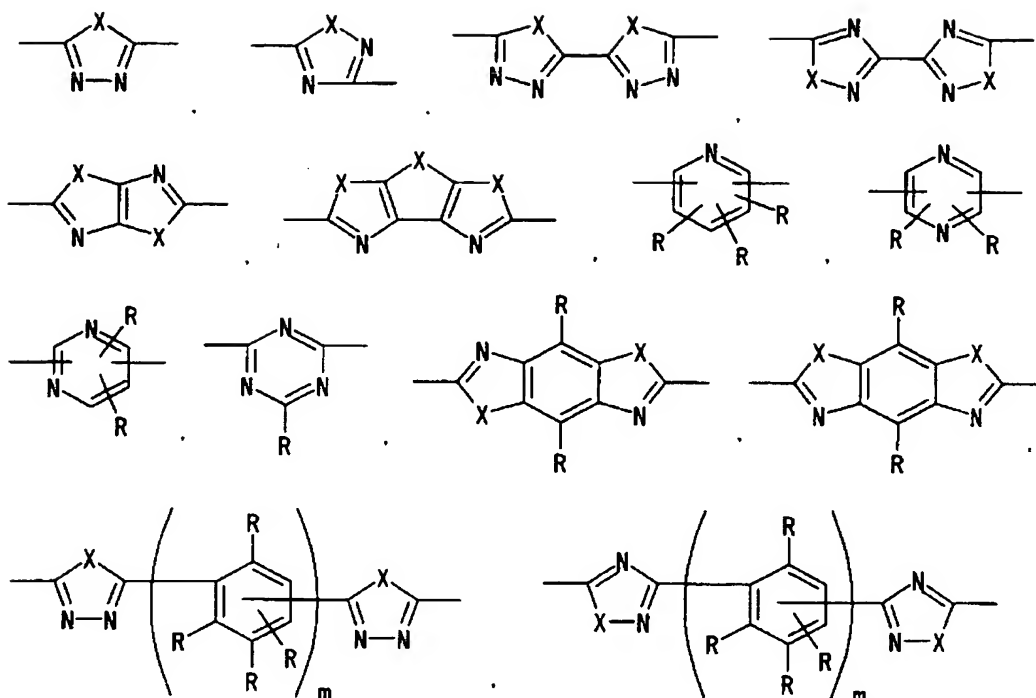
【化4】

(a) 群



【化5】

(b) 群

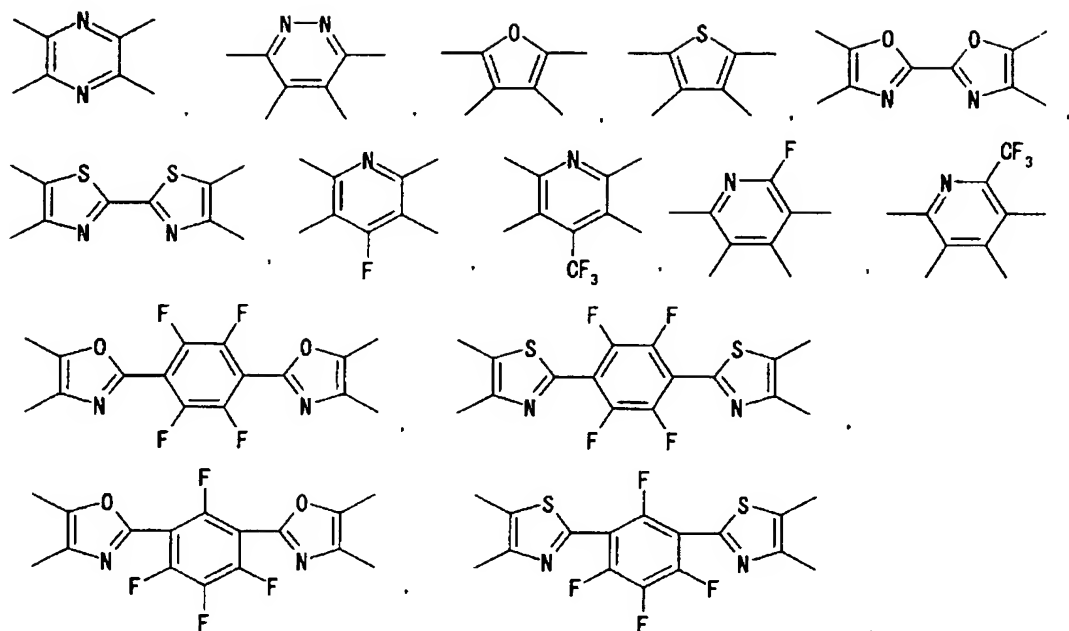


(上記式中、Xはそれぞれ同一でも異なってもよく、>O基、>S基、または>N-R^f基を示す(R^f基はパーフルオロアルキル基である)。Rはそれぞれ同一でも異なってもよく、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、パーフルオロアルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基を示す。mは1~4の整数である。)

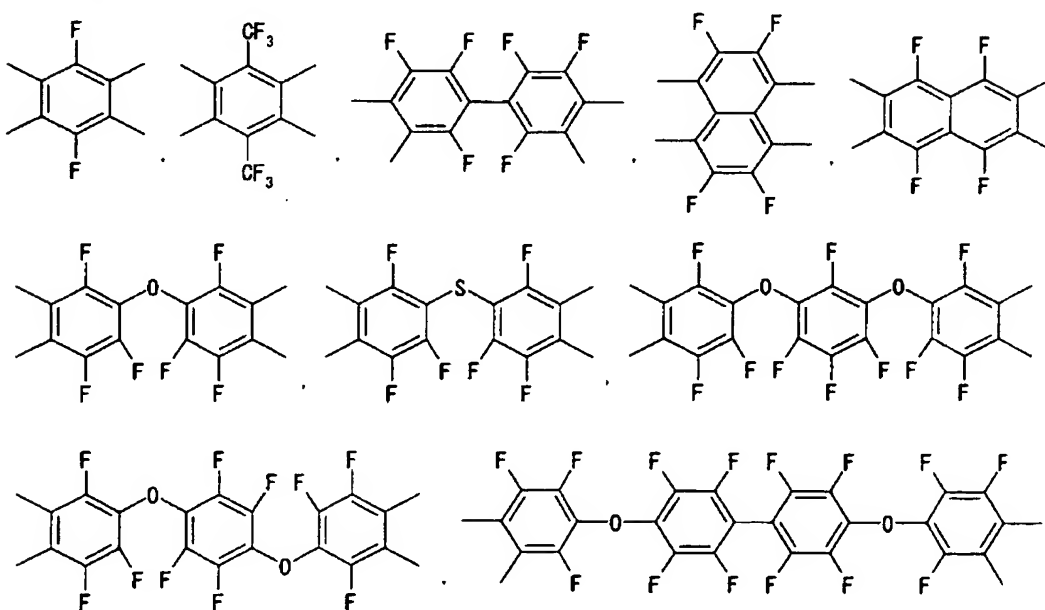
【請求項2】 前記一般式(1)で表わされ、Φ₁として導入される前記4価の複素環基は、下記(c)群に示す4価の芳香族複素環基から選択され、Φ₁の残部は下記(e)群に示す4価のフッ素置換芳香族炭化水素基から選択され、前記2価の有機基Ψ₁は、下記(f)群に示す2価のフッ素置換芳香族炭化水素基から選択されることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド光学材料。

【化6】

(c) 群

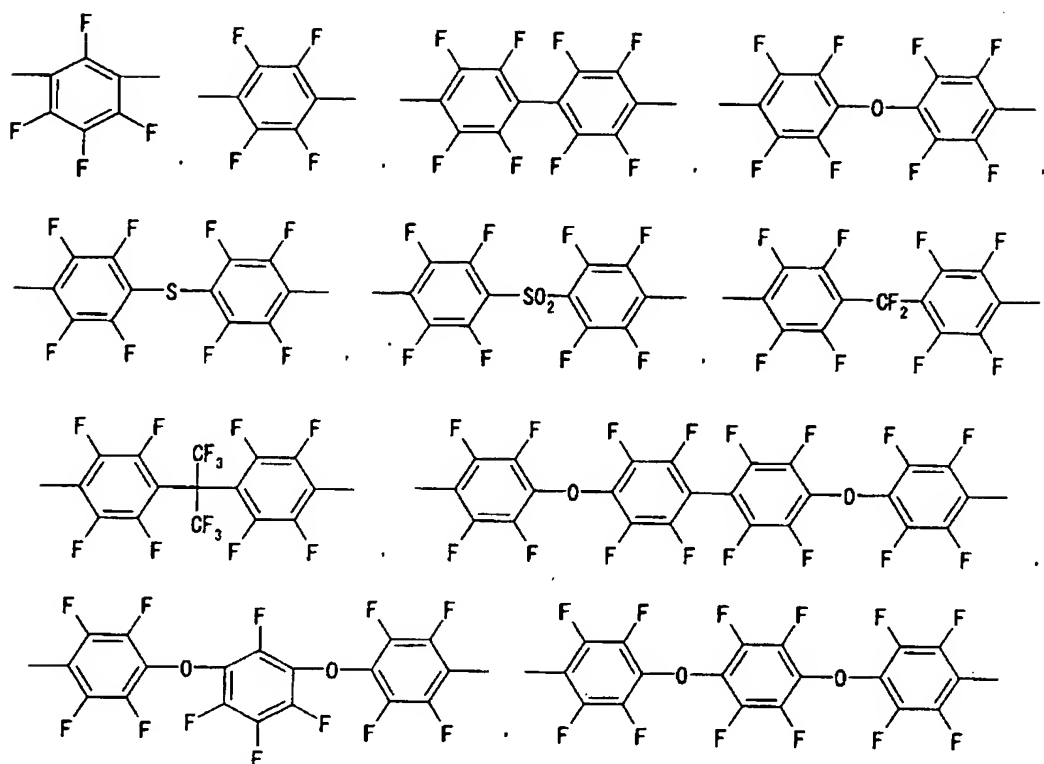


(e) 群



【化7】

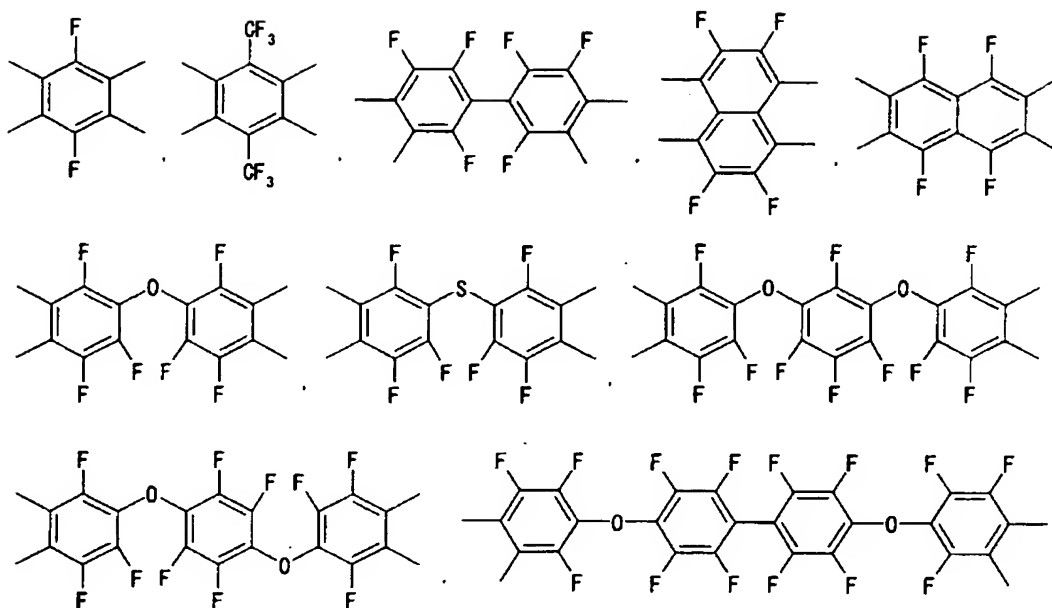
(f) 群



【請求項3】 前記一般式(2)で表わされ、前記4価の有機基 Φ_2 は下記(e)群に示す4価のフッ素置換芳香族炭化水素基から選択され、 Ψ_2 として導入される2価の複素環基は下記(d)群に示す2価の芳香族複素環基から選択され、 Ψ_2 の残部は下記(f)群に示す2価のフッ素置換芳香族炭化水素基から選択されることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド光学材料。

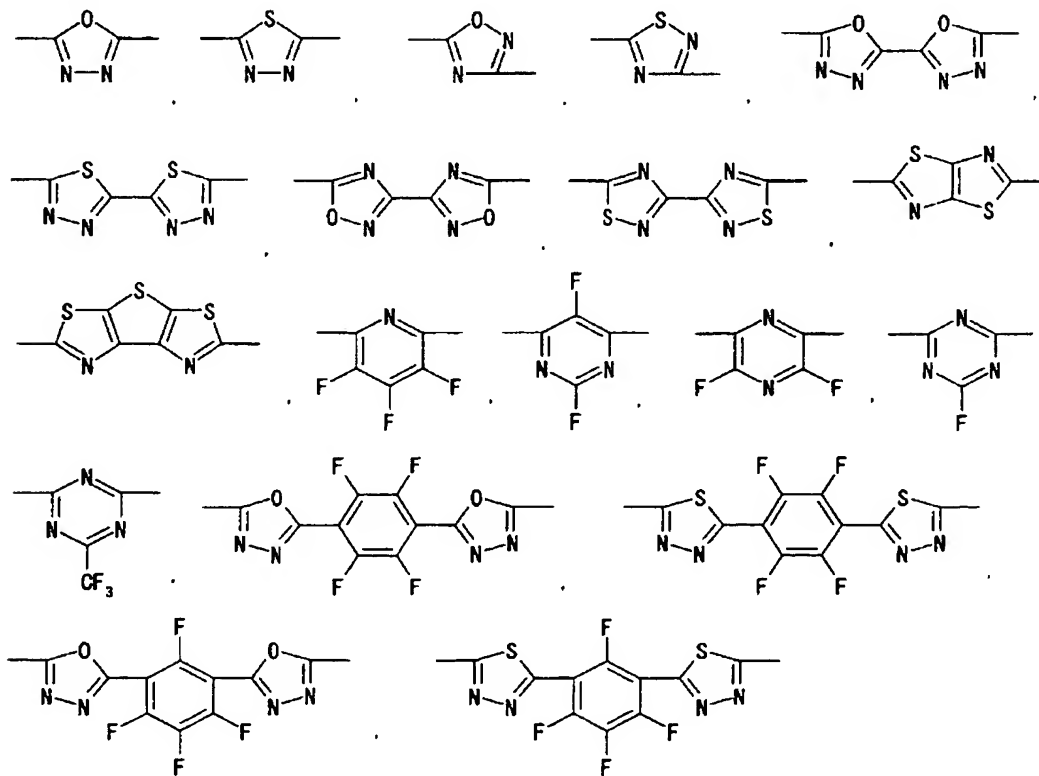
【化8】

(6) 群



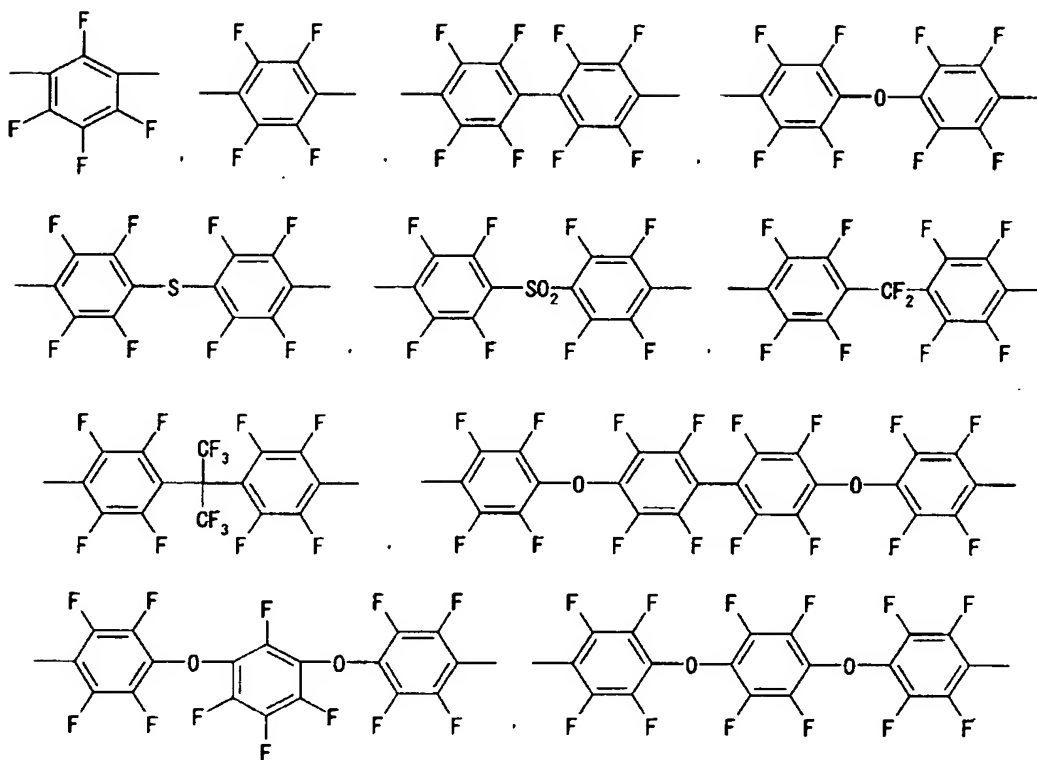
【化9】

(d) 群



【化10】

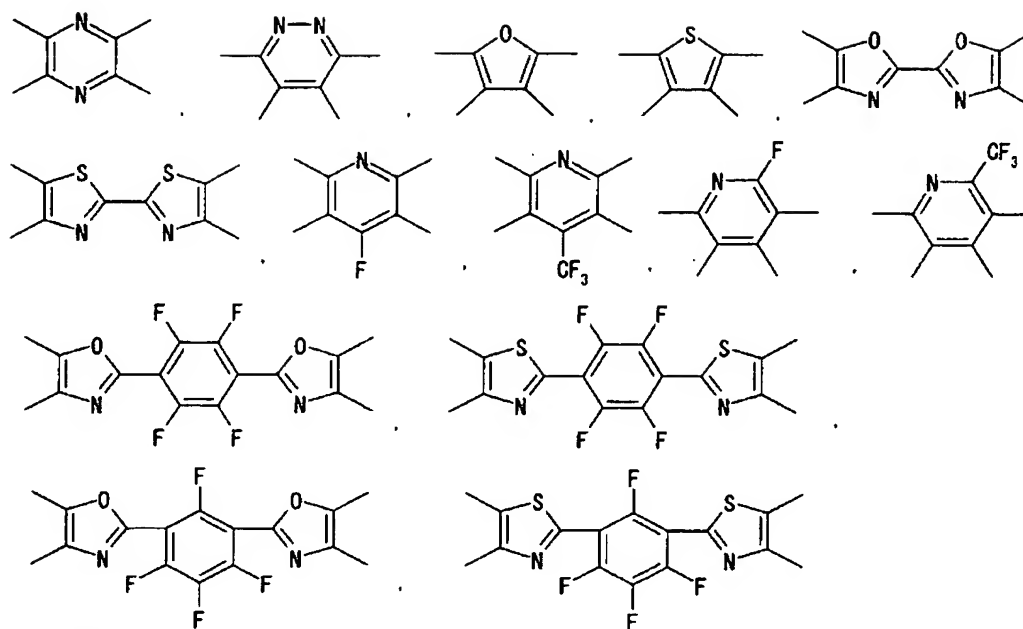
(f) 群



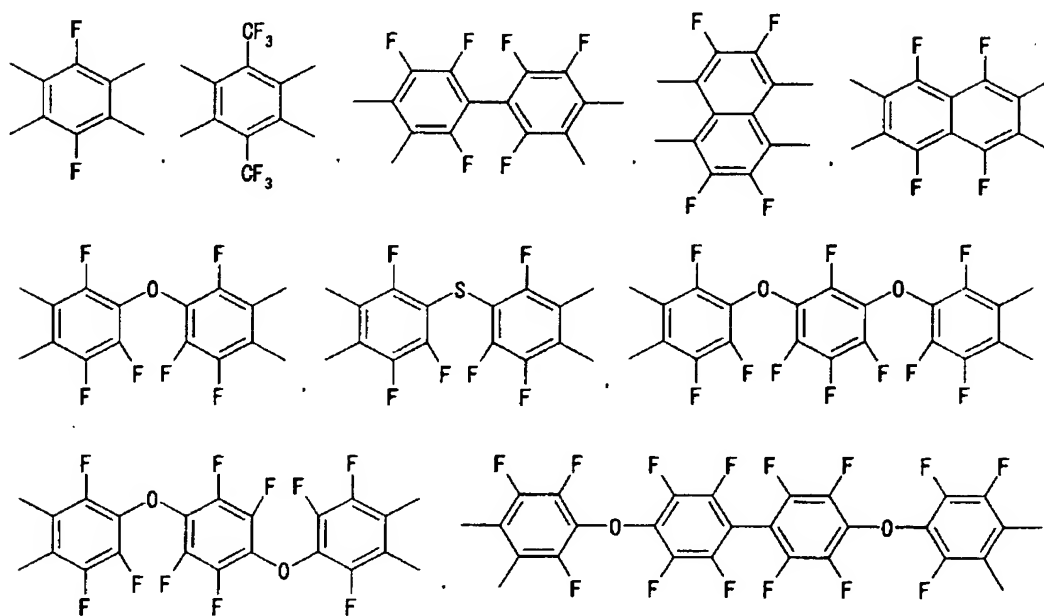
【請求項4】 前記一般式(3)で表わされ、 Φ_3 として導入される前記4価の複素環基は、下記(c)群に示す4価の芳香族複素環基から選択され、 Φ_3 の残部は下記(e)群に示す4価のフッ素置換芳香族炭化水素基から選択され、 Ψ_3 として導入される前記2価の複素環基は下記(d)群の2価に示す芳香族複素環基から選択され、 Ψ_3 の残部は下記(f)群に示す2価のフッ素置換芳香族炭化水素基から選ばれることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド光学材料。

【化11】

(c) 群

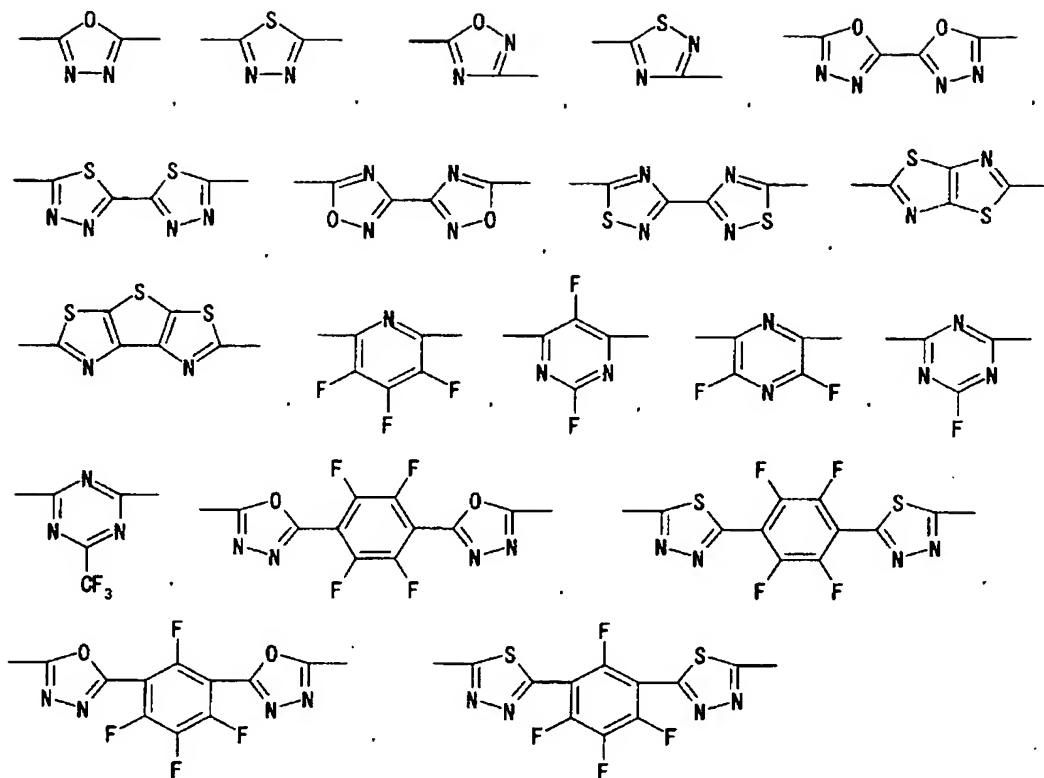


(e) 群



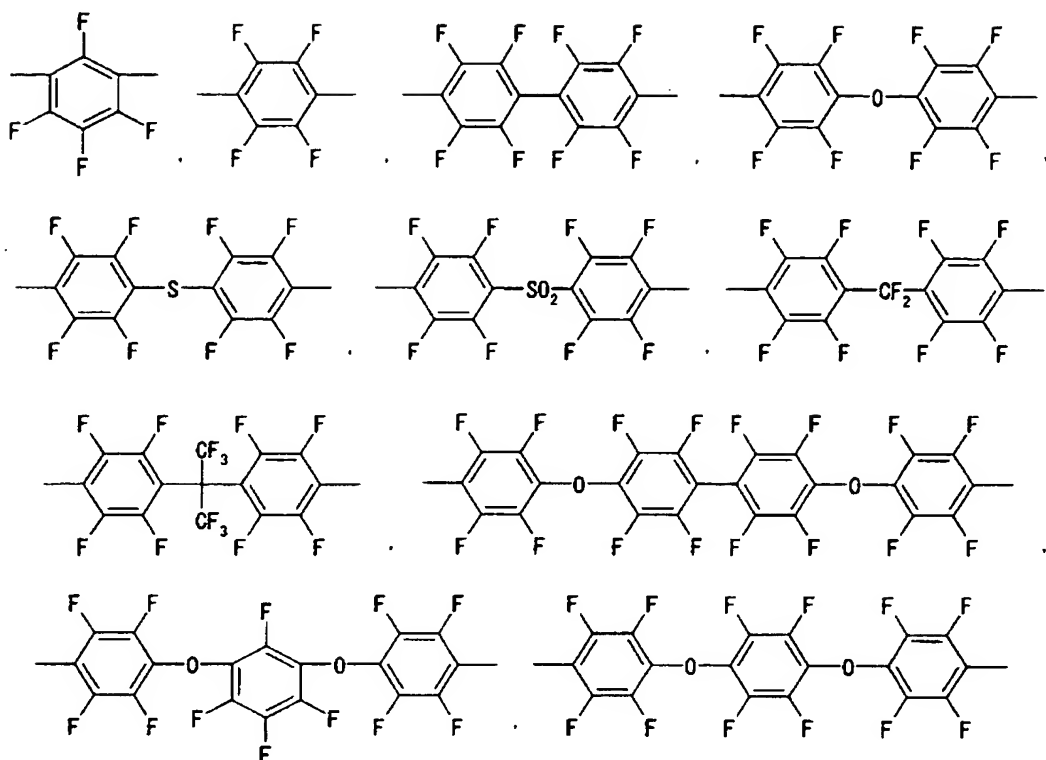
【化 1 2】

(d) 群



【化 1 3】

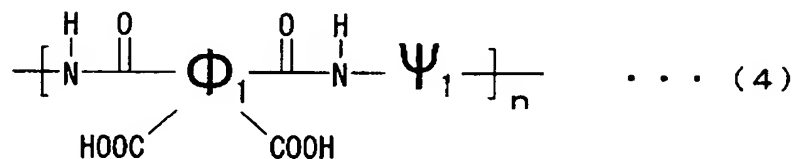
(f) 群



【請求項 5】 前記一般式 (1)、(2) または (3) で表わされる繰り返し単位中におけるフッ素含有率が、5 重量%以上 40 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のポリイミド光学材料。

【請求項 6】 下記一般式 (4)、(5) または (6) で表される繰り返し単位を有する複素環含有ポリアミド酸を含有することを特徴とするポリイミド前駆体溶液。

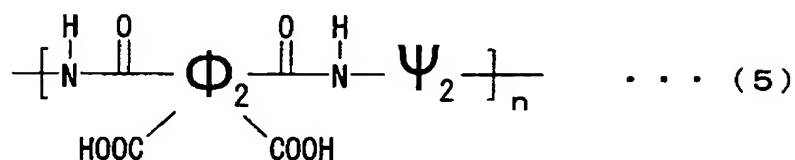
【化 1 4】



(上記一般式 (4) 中、 Φ_1 は 4 価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記 (a) 群から選ばれる 4 価の複素環基を 0.2 モル当

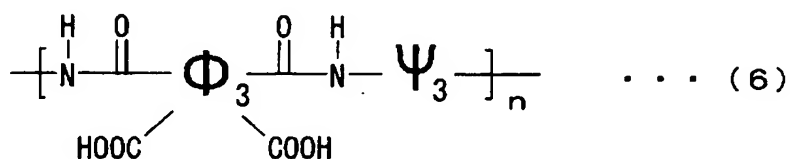
量以上含む。 Ψ_1 は2価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。
 n は正の整数を示す。)

【化15】



(上記一般式(5)中、 Φ_2 は4価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。 Ψ_2 は2価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(b)から選ばれる2価の複素環基を0.2モル当量以上含む。 n は正の整数を示す。)

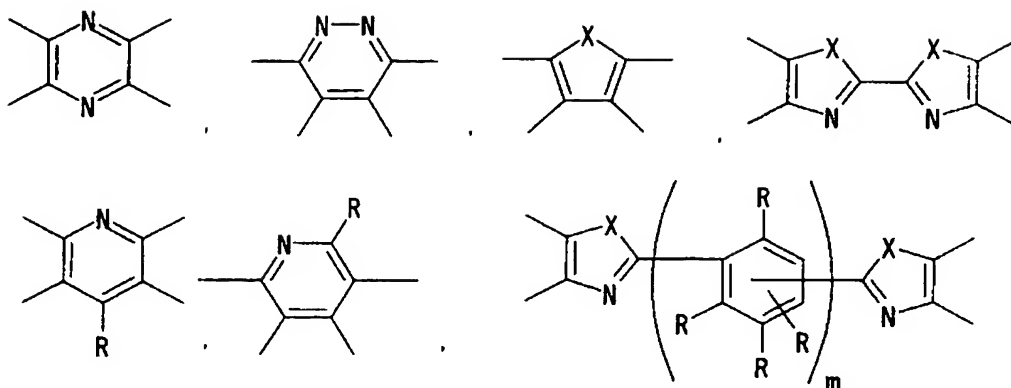
【化16】



(上記一般式(6)中、 Φ_3 は4価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(a)群から選ばれる4価の複素環基を0.1モル当量以上含む。 Ψ_3 は2価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(b)から選ばれる2価の複素環基を0.1モル当量以上含む。 n は正の整数を示す。)

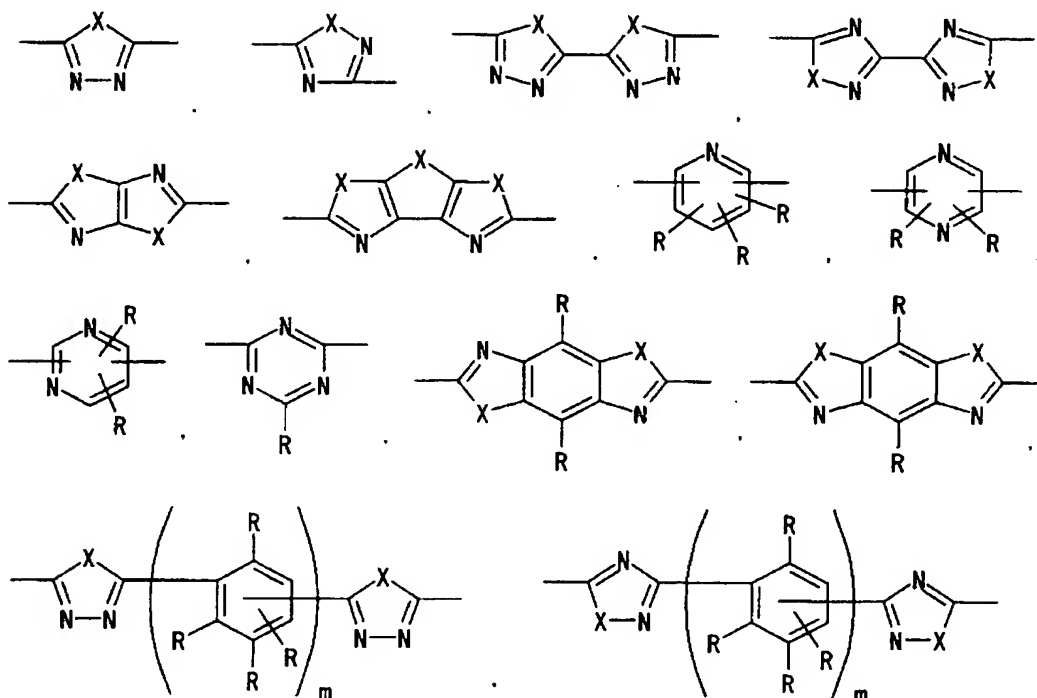
【化17】

(a) 群



【化18】

(b) 群



(上記式中、Xはそれぞれ同一でも異なってもよく、>O基、>S基、または>N-R^f基を示す(R^f基はパーフルオロアルキル基である)。Rはそれぞれ同一でも異なってもよく、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、パーフルオロアルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基を示す。mは1~4の整数である。)

【請求項7】 コア層およびクラッド層を具備し、前記コア層および前記クラッド層の少なくとも一方は、請求項1ないし5のいずれか1項に記載のポリイミド光学材料を含むことを特徴とする光導波路素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリイミド光学材料およびこれを用いた光導波路素子に係り、特に、光電子集積回路（OEIC）や光電子混載実装基板における光導波路の光学材料として使用可能なポリイミド、およびこれを用いた光導波路素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機ポリマー材料は、無機系の材料に比べて軽量であり、対衝撃性、加工性に優れ、取り扱いが容易であるなどの利点を有している。このため、これまでも光ファイバーやレンズ、光ディスク用基板など様々な光学用途に用いられてきた。

【0003】

OEICや光電子混載実装基板の光導波路など、光通信用の近赤外光を透過させる媒体としてポリマー材料を用いる場合、無機系の材料と比較してまず問題となるのは、大きな光透過損失である。ポリマー材料における透過損失の原因には大きく分けて散乱と吸収との2つが挙げられる。通信用途に用いられる光の波長が長波長域へ（ $0.85\mu\text{m}$ から $1.0\mu\text{m}$ ～ $1.7\mu\text{m}$ へ）移るにしたがって、分子構造に本質的な赤外振動の高調波吸収による損失が支配的となる。その結果、ポリマー材料を光通信用途に適用することが困難となることが危惧されている。

【0004】

特に、これまで可視光用の光学材料として広く用いられてきたポリメチルメタクリレート（PMMA）やポリステレン（PS）は、分子鎖内に2種類以上の炭素－水素結合（C－H結合）を有する。このため、その近赤外吸収スペクトルには、幅広で強度の大きな吸収ピークが複数存在している。このC－H結合に起因する高調波吸収を長波長側へシフトさせ強度を低減させるには、重水素（D）あ

るいはフッ素 (F) による分子内水素の置換が効果的であることが示されている。PMMAやPS中の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料については、すでに基礎的な検討がなされている (例えば、非特許文献1 参照)。しかしながら、これらのポリマー光学材料は、例えばシリコン基板上でのOEIC作製に必要なハンダ耐熱性 (260℃) を有していないため、OEIC等を使用するには作製工程上の種々の工夫が必要とされる。

【0005】

一方、ポリイミド樹脂は、一般的な熱分解開始温度が400℃以上と有機ポリマー中で最も高い耐熱性を持つものの一つとして知られており、光学材料への適用も最近検討され始めている (例えば、非特許文献2 参照)。

【0006】

また、透明性を改善した耐熱性材料としてヘキサフルオロイソプロピリデン基を含有する含フッ素ポリイミド樹脂コーティング材料が検討されている (例えば、非特許文献3 参照)。光損失を低減するためヘキサフルオロイソプロピリデン基を主鎖に含有する含フッ素ポリイミド樹脂を用いた光導波路が提案されている (例えば、非特許文献4 参照)。

【0007】

しかしながら、従来検討されてきた部分フッ素化ポリイミドなどのポリイミド材料は、分子鎖中に芳香族環のC-H結合を有するため、次のような問題が生じる。すなわち、近赤外域の吸収スペクトルにはC-H結合の伸縮振動の高調波あるいはC-H結合の伸縮信号の高調波と変角撮動の結合振動に由来するピークが存在している。このため、光通信波長域 (1.0 μm ~ 1.7 μm) の全域にわたって低い光損失が達成されることがない。

【0008】

そこで、これらの水素をすべてフッ素で置き換えた全フッ素化ポリイミド樹脂コーティング材料が検討され、全フッ素化ポリイミド樹脂を用いた光導波路が提案されている (例えば、非特許文献5 参照)。

【0009】

これらの全フッ素化ポリイミド材料は、光通信波長域 (1.0 μm ~ 1.7 μ

m) の全域にわたって低い光損失が得られるものの、水素基をすべてフッ素基に置換しているために、過剰なフッ素基が導入されている。したがって、過剰なフッ素基の導入により、従来のポリイミド材料の特色である耐溶剤性や耐熱性が大幅に低下し、素子加工性やハンダリフロー性が大幅に低下するため、光学素子の光導波路用材料として使用するための大きな障害となっていた。

【0010】

なお、光学材料として、含フッ素化ポリイミドが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0011】

光学素子の光導波路材料として要求される、通信波長全域における高い光透過性と耐熱性および耐溶剤性などの特性を同時に満足する有機ポリマー材料はこれまで得られておらず、これらの特性を全て満たす有機ポリマー光学材料が切望されている。

【0012】

【特許文献1】

特許第2851019号公報

【0013】

【非特許文献1】

戒能俊邦、アプライドフィジクスレターズ (Appl. Phys. Lett.) 第48巻(12)757頁1986年

【0014】

【非特許文献2】

H. Franke, J. D. Crow, SPIE vol. 651 Integrated Optical Circuit Engineering III pp. 102-107 (1986)、C. T. サリバン, SPIE 第994巻92頁1988年

【0015】

【非特許文献3】

Anne K. St. Clair and Wayne S. Sle

mp, SAMPE Journal July/August pp. 28-33 (1985)

【0016】

【非特許文献4】

Rainer Reuter, Hilmar Franke, and Claudius Feger, Applied Optics, Vol. 27, No. 21 PP. 4565-4571 (1988)

【0017】

【非特許文献5】

Rainer Reuter, Hilmar Franke, and Claudius Feger, Applied Optics, Vol. 27, No. 21 PP. 4565-4571 (1988)

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、光電子集積回路を作製するに十分な耐熱性と耐溶剤性を備え、近赤外域光、特に光通信波長域（ $1.0 \sim 1.7 \mu\text{m}$ ）における光透過損失の極めて少ない有機ポリマー光学材料として使用可能なポリイミド光学材料、およびこれを合成するためのポリイミド前駆体溶液を提供することを目的とする。

【0019】

さらに本発明は、容易に製造することができるとともに優れた耐熱性を有し、光損失の少ない光導波路素子を提供することを目的とする。

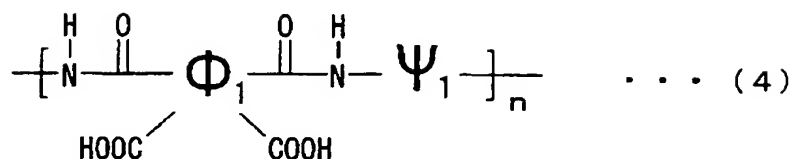
【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明の一態様にかかるポリイミド光学材料は、下記一般式（1）、（2）または（3）で表される繰り返し単位を有する複素環含有ポリイミドを含有することを特徴とする。

【0021】

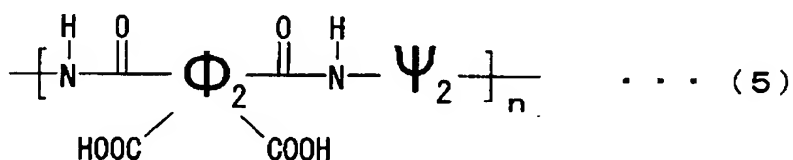
【化19】



(上記一般式(1)中、 Φ_1 は4価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(a)群から選ばれる4価の複素環基を0.2モル当量以上含む。 Ψ_1 は2価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。 n は正の整数を示す。)

【0022】

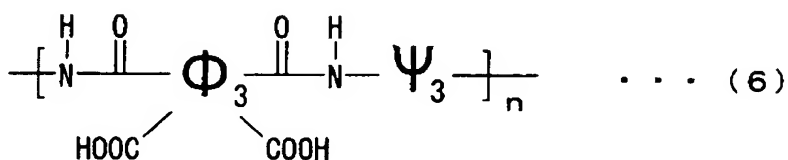
【化20】



(上記一般式(2)中、 Φ_2 は4価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。 Ψ_2 は2価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(b)から選ばれる2価の複素環基を0.2モル当量以上含む。 n は正の整数を示す。)

【0023】

【化21】

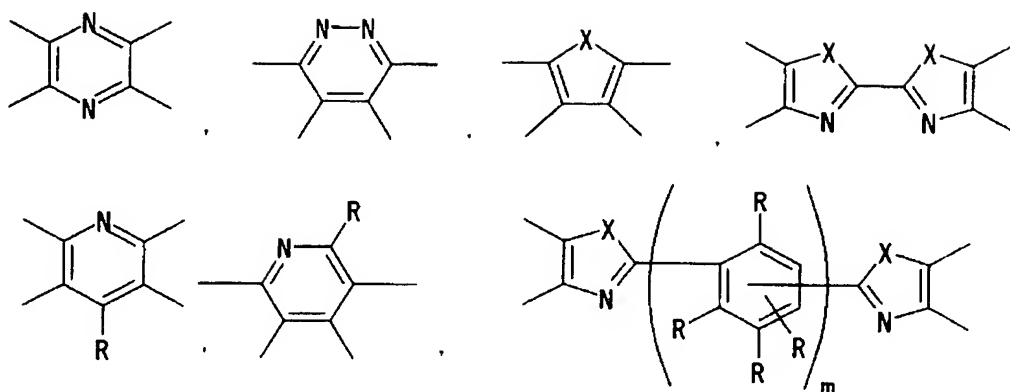


(上記一般式(3)中、 Φ_3 は4価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(a)群から選ばれる4価の複素環基を0.1モル当量以上含む。 Ψ_3 は2価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(b)から選ばれる2価の複素環基を0.1モル当量以上含む。 n は正の整数を示す。)

【0024】

【化 2 2】

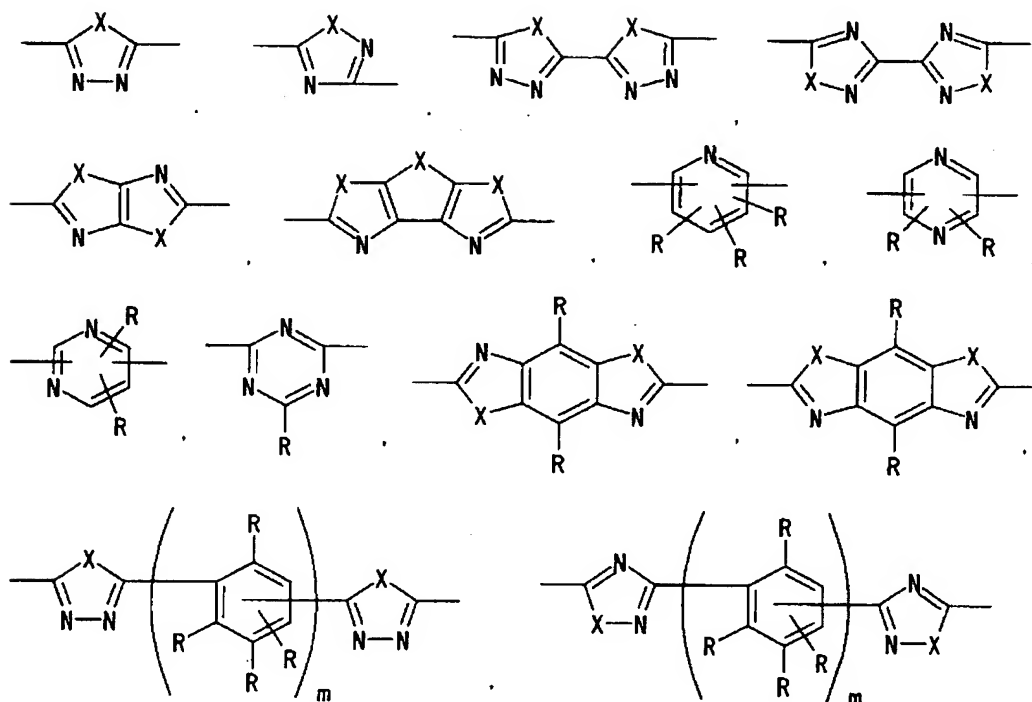
(a) 群



【0 0 2 5】

【化 2 3】

(b) 群

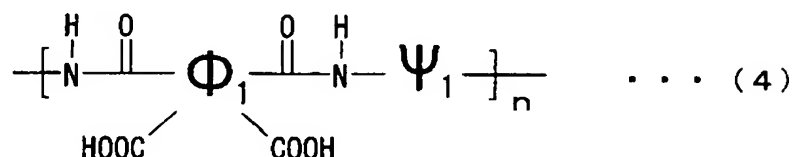


(上記式中、Xはそれぞれ同一でも異なってもよく、>O基、>S基、または>N-R^f基を示す(R^f基はパーフルオロアルキル基である)。Rはそれぞれ同一でも異なってもよく、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、パーフルオロアルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基を示す。mは1～4の整数である。)

本発明の一態様にかかるポリイミド前駆体溶液は、下記一般式(4)、(5)または(6)で表される繰り返し単位を有する、複素環含有ポリアミド酸を含有することを特徴とする。

【0026】

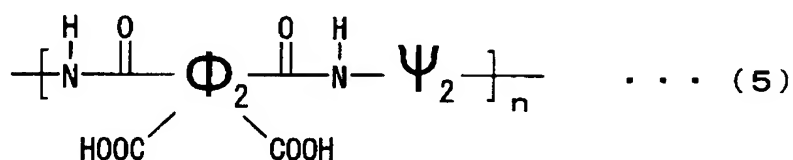
【化24】



(上記一般式(4)中、 Φ_1 は4価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(a)群から選ばれる4価の複素環基を0.2モル当量以上含む。 Ψ_1 は2価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。 n は正の整数を示す。)

【0027】

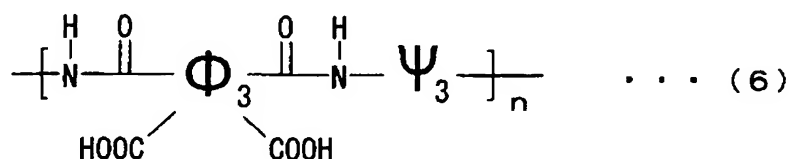
【化25】



(上記一般式(5)中、 Φ_2 は4価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。 Ψ_2 は2価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(b)から選ばれる2価の複素環基を0.2モル当量以上含む。 n は正の整数を示す。)

【0028】

【化26】

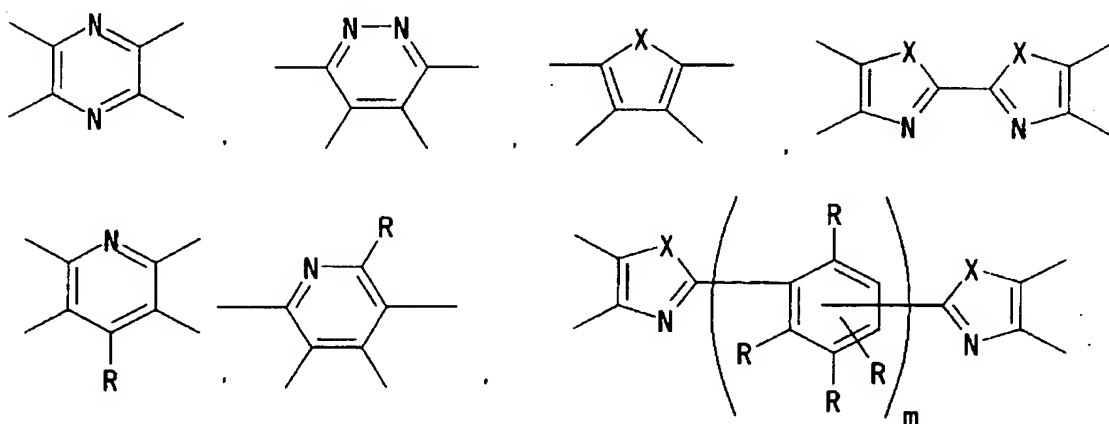


(上記一般式(6)中、 Φ_3 は4価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(a)群から選ばれる4価の複素環基を0.1モル当量以上含む。 Ψ_3 は2価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記(b)から選ばれる2価の複素環基を0.1モル当量以上含む。 n は正の整数を示す。)

【0029】

【化27】

(a) 群



【0030】

フランテトライル基、チオフェンテトライル基、N-（パーフルオロアルキル）ピロールテトライル基、ビオキサゾールテトライル基、ビチアゾールテトライル基、N, N'-ビス（パーフルオロアルキル）ビピラゾールテトライル基、並びに、水素基をすべてフルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、パーフルオロアルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基で置換した、ピリジンテトライル基、フェニレンジオキサゾールテトライル基、およびフェニレンジチアゾールテトライル基などが挙げられる。

【0033】

こうした4価の複素環基は、前記一般式（1）における Φ_1 として0.2モル当量以上含有されなければならない、前記一般式（3）における Φ_3 としては、0.1モル当量以上含有されなければならない。

【0034】

前記一般式（2）および（3）における Ψ_2 および Ψ_3 には、前記（b）群で示される2価の複素環基がそれぞれ所定量で導入されなければならない。2価の複素環基としては、例えば、オキサジアゾールジイル基、チアジアゾールジイル基、N-（パーフルオロアルキル）トリアゾールジイル基、ビオキサジアゾールジイル基、ビチアジアゾールジイル基、N, N'-ビス（パーフルオロアルキル）ビトリアゾールジイル基、チアゾロチアゾールジイル基、チアゾロチエノチアゾールジイル基、並びに、水素基をすべてフルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、パーフルオロアルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基で置換した、ピリジンジイル基、ピリミジンジイル基、ピラジンジイル基、ピリダジンジイル基、トリアジンジイル基、ベンゾビスオキサゾールジイル基、ベンゾビスチアゾールジイル基、フェニレンジオキサジアゾールジイル基、フェニレンジチアジアゾールジイル基などが挙げられる。

【0035】

こうした2価の複素環基は、前記一般式（2）における Ψ_2 として0.2モル当量以上含有されなければならない、前記一般式（3）における Ψ_3 としては、0

． 1モル当量以上含有されなければならない。

【0036】

すなわち、前記一般式(1)、(2)、および(3)で表わされる繰り返し単位を有する複素環含有ポリイミドは、いずれも、特定の複素環基を0.2モル当量以上含有することが必要である。

【0037】

こうした複素環基は、水素基を1つも有していないので、得られる複素環含有ポリイミド材料には通信帯である近赤外波長域の光損失の原因となるC-H結合が存在しない。このため、光通信波長(1.0 μm ～1.7 μm)の全域にわたって、低い光損失特性を確保することができる。しかも、過剰なフッ素の導入を抑制して、ポリイミド光学材料の耐熱性および耐溶剤性を向上させることができる。こうした効果を十分に得るために、水素基を含まない複素環基の含有量は、0.2モル当量以上に制限される。

【0038】

また、前記一般式(1)ないし(3)における正の整数nの範囲は、特に限定されるものではないが、nが小さすぎる、すなわち分子量が小さすぎる場合には、塗膜性や耐熱性の十分なポリイミド樹脂を得ることができなくなるおそれがあり、一方、nが大きすぎる、すなわち分子量が大きすぎる場合には、その取り扱いが困難になるおそれがある。こうした不都合を避けるために、nは5～2000程度が望ましい。

【0039】

前記(a)群および(b)群に示した置換基において、mは1～4に制限される。mが5以上となると置換基が大きくなりすぎて、ポリイミド本来の特徴である耐熱性が失われるおそれがあるからである。

【0040】

前記一般式(1)における Φ_1 の残部、前記一般式(3)における Φ_3 の残部、および前記一般式(2)における Φ_2 としては、以下に挙げるような4価の有機基を導入することができる。例えば、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基、ペリレンテトライル基、アントラセンテトライル基、フェナントレンテ

トライル基、ピレンテトライル基、ビフェニルテトライル基、テルフェニルテトライル基、クァテルフェニルテトライル基、キンクフェニルテトライル基、ジフェニルメタンテトライル基、ジフェニルエタンテトライル基、ジフェニルプロパンテトライル基、ジフェニルブタンテトライル基、ジフェニルペンタンテトライル基、ベンゾフェノンテトライル基、ジフェニルエーテルテトライル基、ジフェニルスルフィドテトライル基、ジフェニルスルホントテトライル基、ジフェニルジメチルシランテトライル基、ジフェニルテトラメチルジシロキサンテトライル基、ジフェノキシベンゼンテトライル基、ジフェノキシビフェニルテトライル基、ビス（フェノキシフェニル）エーテルテトライル基、ビス（フェノキシフェニル）スルホントテトライル基、ビス（フェノキシフェニル）プロパンテトライル基、アントラキノントテトライル基、フェナントレンキノントテトライル基、フルオレンテトライル基、フルオレノントテトライル基、ジフェニルフルオレンテトライル基、キサンテンテトライル基、エタンテトライル基、シクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基、および、ビスシクロヘキシルテトライル基などの炭化水素基が挙げられる。

【0041】

こうした4価の有機基は、以下に挙げる特性基で置換されていてもよい。特性基としては、例えば、ジ置換アミノ基（ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ブチルメチルアミノ基、ジアミルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジキシリルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、ベンジルメチルアミノ基など）、モノ置換アミノ基（メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、tert.-ブチルアミノ基、アニリノ基、アニシジノ基、フェネチジノ基、トルイジノ基、キシリジノ基、ピリジルアミノ基、チアゾリルアミノ基、ベンジルアミノ基、ベンジリデンアミノ基など）、環状アミノ基（ピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、モルホリノ基、1-ピロリル基、1-ピラゾリル基、1-イミダゾリル基、1-トリアゾリル基など）、アシルアミノ基（ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、シンナモイルアミノ基、ピリジンカルボニルアミノ基、トリフルオロアセチルアミノ基

など)、スルホニルアミノ基(メシルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、ピリジルスルホニルアミノ基、トシルアミノ基、タウリルアミノ基、トリフルオロメチルスルホニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、メチルスルファモイルアミノ基、スルファニルアミノ基、アセチルスルファニルアミノ基など)、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、ウレイド基、セミカルバジド基、カルバジド基、ジ置換ヒドラジノ基(ジメチルヒドラジノ基、ジフェニルヒドラジノ基、メチルフェニルヒドラジノ基など)、モノ置換ヒドラジノ基(メチルヒドラジノ基、フェニルヒドラジノ基、ピリジルヒドラジノ基、ベンジリデンヒドラジノ基など)、ヒドラジノ基、アミジノ基、オキシム基(ヒドロキシイミノメチル基、メトキシイミノメチル基、エトキシイミノメチル基、ヒドロキシイミノエチル基、ヒドロキシイミノプロピル基など)、ヒドロキシ基、オキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ピリジルオキシ基、チアゾリルオキシ基、アセトキシ基など)、チオ基(メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、ピリジルチオ基、チアゾリルチオ基など)、アルコキシアルキル基(ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基など)、シアノ基、シアナト基、チオシアナト基、ニトロ基、ニトロソ基、メルカプト基、ハロゲン基(フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基)、カルボキシル基及びその塩、オキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基など)、アミノカルボニル基(カルバモイル基、メチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ピリジルカルバモイル基、カルバゾイル基、アロファノイル基、オキサモイル基、スクシニアモイル基など)、チオカルボキシル基及びその塩、ジチオカルボキシル基及びその塩、チオカルボニル基(メトキシチオカルボニル基、メチルチオカルボニル基、メチルチオチオカルボニル基など)、アシル基(ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、アクリロイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、ピリジンカルボニル基、チアゾールカルボニル基、トリフルオロアセチル基など)、チオアシル基(チオホルミル基、チオアセチル基、チオベンゾイル基、ピリジンチオカルボニル基など)、スルフィン酸基及びその塩、スルホン酸基及びその塩、スルフィ

ニル基（メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基など）、スルホニル基（メシル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、ピリジルスルホニル基、トシル基、タウリル基、トリフルオロメチルスルホニル基、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、スルファニリル基、アセチルスルファニリル基など）、オキシスルホニル基（メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、フェノキシスルホニル基、アセトアミノフェノキシスルホニル基、ピリジルオキシスルホニル基など）、チオスルホニル基（メチルチオスルホニル基、エチルチオスルホニル基、フェニルチオスルホニル基、アセトアミノフェニルチオスルホニル基、ピリジルチオスルホニル基など）、アミノスルホニル基（スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、アセトアミノフェニルスルファモイル基、ピリジルスルファモイル基など）、アンモニオ基（トリメチルアンモニオ基、エチルジメチルアンモニオ基、ジメチルフェニルアンモニオ基、ピリジニオ基、キノリニオ基など）、アゾ基（フェニルアゾ基、ピリジルアゾ基、チアゾリルアゾ基など）、アゾキシ基、ハロゲン化アルキル基（クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基など）、有機ケイ素基（シリル基、ジシラニル基、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基など）などが挙げられる。

【0042】

一般式（2）における Ψ_2 の残部、一般式（3）における Ψ_3 の残部、および一般式（1）における Ψ_1 としては、以下に挙げるような2価の有機基を導入することができる。例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基、ペリレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ピレンジイル基、ビフェニルジイル基、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、ジフェニルメタンジイル基、ジフェニルエタンジイル基、ジフェニルプロパンジイル基、ジフェニルブタンジイル基、ジフェニルペンタンジイル基、ベンゾフェノンジイル基、ジフェニルエーテルジイル基、ジフェニルスルフィ

ドジイル基、ジフェニルスルホンジイル基、ジフェニルジメチルシランジイル基、ジフェニルテトラメチルジシロキサンジイル基、ジフェノキシベンゼンジイル基、ジフェノキシビフェニルジイル基、ビス（フェノキシフェニル）エーテルジイル基、ビス（フェノキシフェニル）スルホンジイル基、ビス（フェノキシフェニル）プロパンジイル基、アントラキノンジイル基、フェナントレンキノンジイル基、フルオレンジイル基、フルオレノンジイル基、ジフェニルフルオレンジイル基、キサンテンジイル基、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、ビスシクロヘキシルジイル基、およびジプロピルテトラメチルジシロキサンジイル基などの炭化水素基が挙げられる。

【0043】

こうした2価の有機基は、前述の特性基で置換されていてもよい。

【0044】

前記一般式（1）において Φ_1 として導入される4価の複素環基は、具体的には、下記（c）群に示す4価の芳香族複素環基が挙げられ、 Φ_1 の残部は、下記（e）群に示す4価のフッ素置換芳香族炭化水素基から選択することができる。

【0045】

における Φ_3 の残部として導入することもできる。

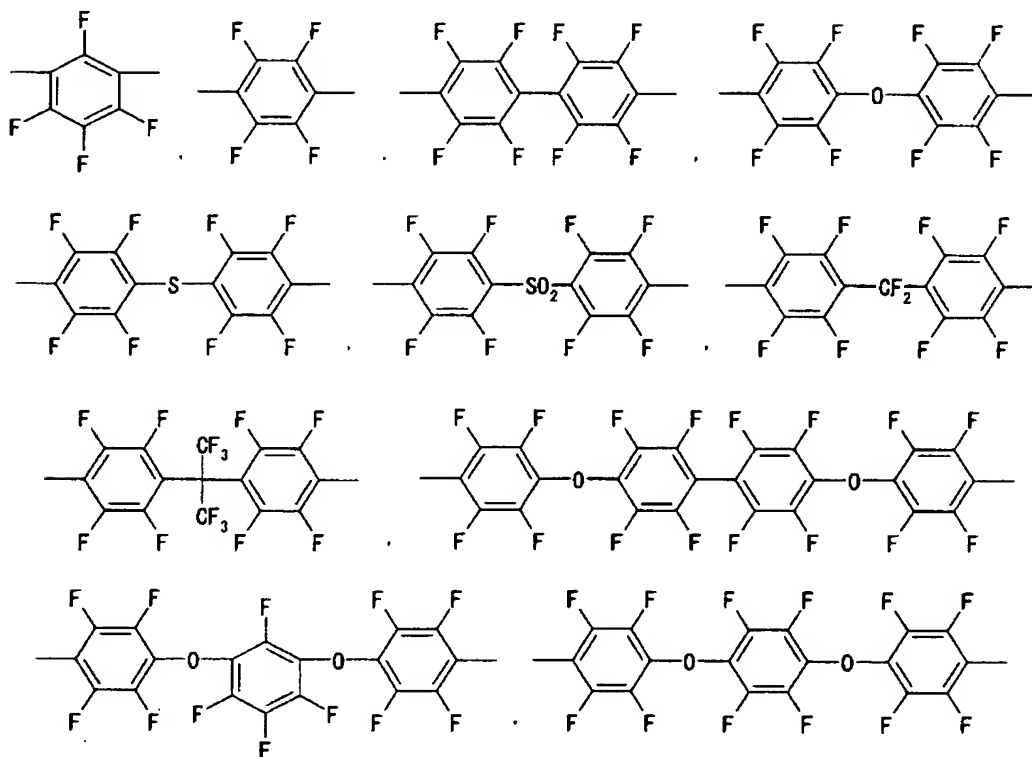
【0047】

また、前記一般式(1)において Ψ_1 として導入される2価の有機基としては、具体的には、下記(f)群に示す2価のフッ素置換芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0048】

【化30】

(f) 群



【0049】

前記(f)群に示す2価のフッ素置換芳香族炭化水素基は、前記一般式(2)における Ψ_2 として、あるいは、前記一般式(3)における Ψ_3 の残部として導入することもできる。

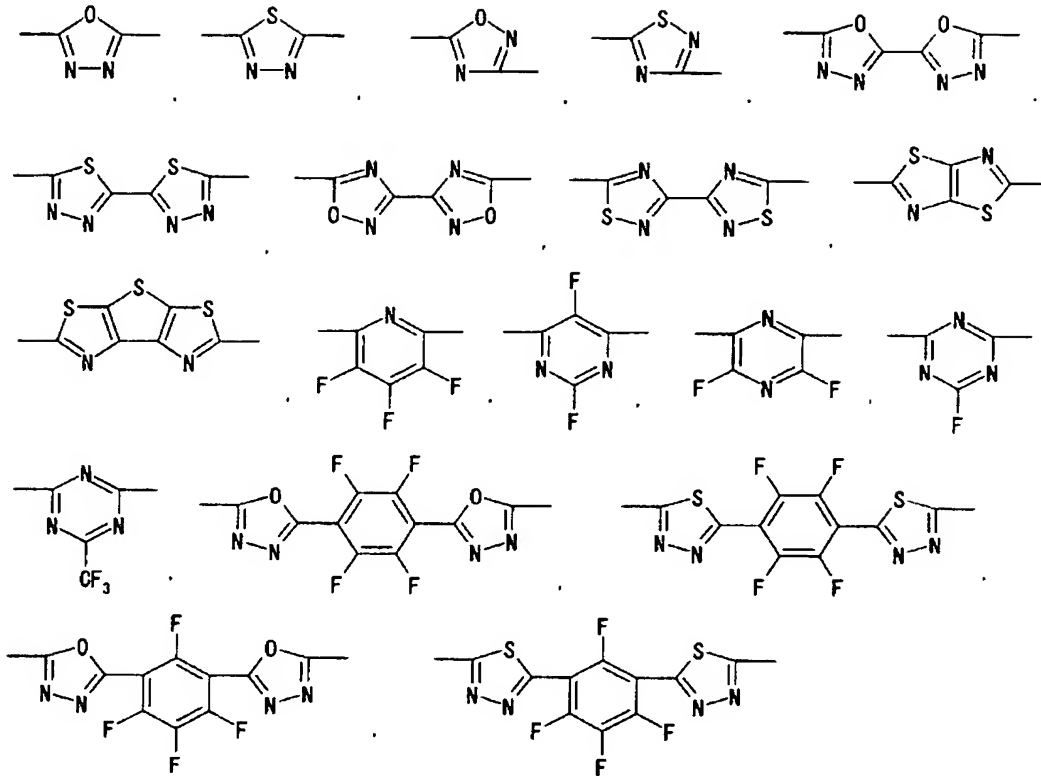
【0050】

前記一般式(2)において Ψ_2 として導入される2価の複素環基としては、具体的には、下記(d)群に示す2価の芳香族複素環基が挙げられる。

【0051】

【化31】

(d) 群



【0052】

前記 (d) 群に示す 2 価の芳香族炭化水素基は、前記一般式 (3) における Ψ_3 として導入することもできる。

【0053】

すでに説明したように、前記 (c) 群および (d) 群に示した芳香族複素環基、並びに (e) 群および (f) 群に示したフッ素置換芳香族炭化水素基は、水素基を 1 個も有していない。こうした置換基の組み合わせから得られる複素環含有ポリイミド材料は、通信帯である近赤外波長域の光損失の原因となる C-H 結合を持たない。このため、光通信波長域 ($1.0 \mu\text{m} \sim 1.7 \mu\text{m}$) の全域にわたって低い光損失特性が得られる。

【0054】

また、前記 (c) 群および (d) 群に示した芳香族複素環基を導入することに

よって、過剰なフッ素基の導入を抑制することができる。その結果、耐熱性や耐溶剤性の低下を抑制することができる。なお、従来の全フッ素化ポリイミドは、各置換基の屈折率差が小さいため、屈折率を変化させるのが困難であった。これに対し本発明の実施形態にかかるポリイミド光学材料においては、(c) 群および (d) 群に示した芳香族複素環基と (e) 群および (f) 群に示した全フッ素置換芳香族炭化水素基との屈折率差が大きいことから、こうした置換基の導入比率を変更することによって、屈折率を任意にコントロールすることが可能である。

【0055】

前記一般式 (1) ないし (3) で表わされる繰返し単位において、繰返し単位中のフッ素含有率は、5～40重量%であることを好ましい。

【0056】

繰返し単位中のフッ素基の含有率が40重量%より高い場合には、得られるポリイミド光学材料の耐熱性および耐溶剤性が大幅に低下するおそれがある。一方、繰返し単位中のフッ素含有率が5重量%より低い場合には、得られるポリイミド光学材料の吸湿率が高くなり、光通信波長域の光損失特性の低下を引き起こすおそれがある。より優れた耐熱性、耐溶剤性および吸湿率を確保するためには、繰返し単位中のフッ素含有率は15～35重量%であることがより好ましい。

【0057】

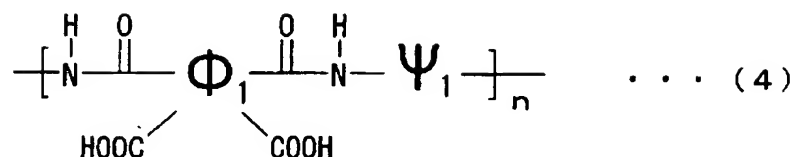
前記一般式 (1) ないし (3) で表わされる繰返し単位を有する複素環含有ポリイミドは、下記一般式 (4) ないし (6) で表わされる繰返し単位を有する複素環含有ポリアミド酸を原料として形成することができる。

【0058】

すなわち、本発明の実施形態にかかるポリイミド前駆体溶液は、下記一般式 (4)、(5) または (6) で表される繰返し単位を有する、複素環含有ポリアミド酸を含有することを特徴とする。

【0059】

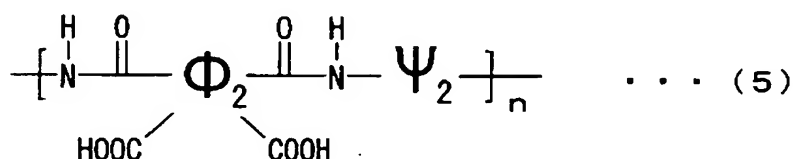
【化 3 2】



(上記一般式 (4) 中、 Φ_1 は 4 価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記 (a) 群から選ばれる 4 価の複素環基を 0.2 モル当量以上含む。 Ψ_1 は 2 価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。 n は正の整数を示す。)

【0060】

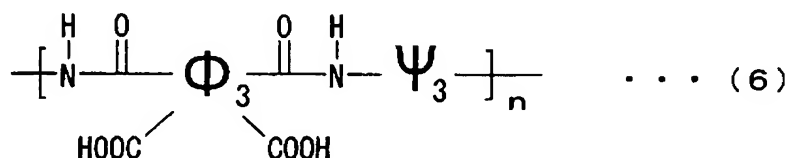
【化 3 3】



(上記一般式 (5) 中、 Φ_2 は 4 価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。 Ψ_2 は 2 価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記 (b) から選ばれる 2 価の複素環基を 0.2 モル当量以上含む。 n は正の整数を示す。)

【0061】

【化 3 4】



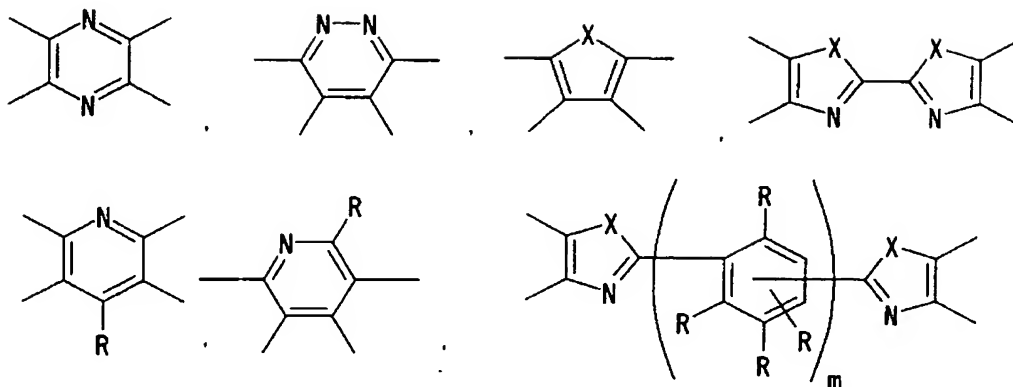
(上記一般式 (6) 中、 Φ_3 は 4 価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記 (a) 群から選ばれる 4 価の複素環基を 0.1 モル当量以上含む。 Ψ_3 は 2 価の有機基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。ただし、下記 (b) から選ばれる 2 価の複素環基を 0.1 モル当量以上含む。

n は正の整数を示す。)

【0062】

【化35】

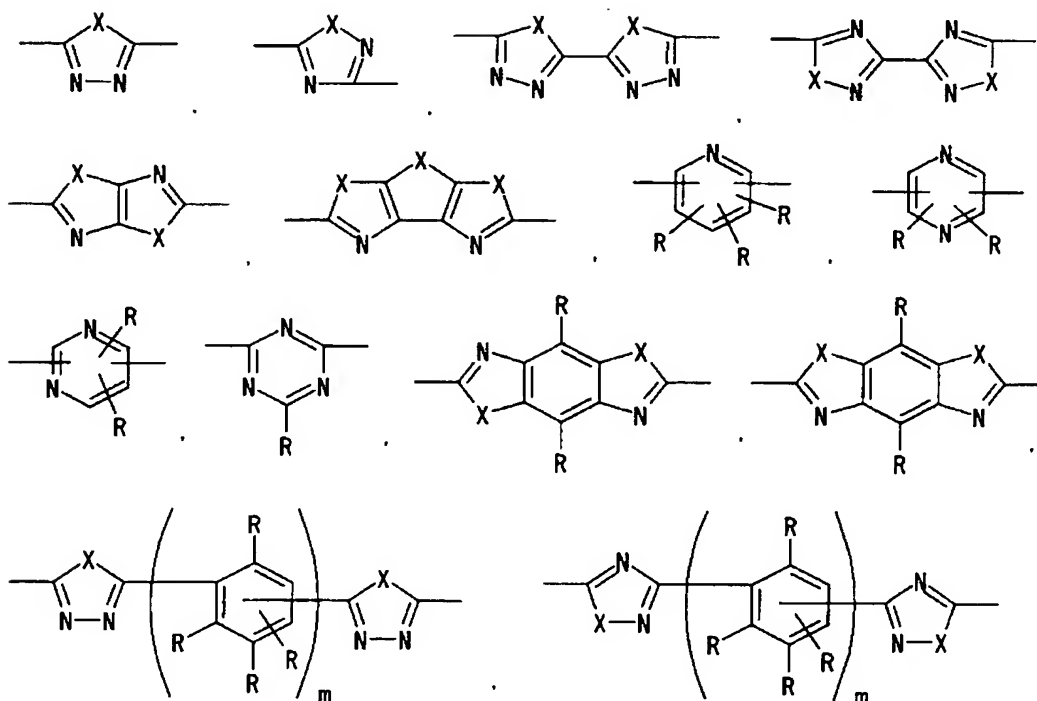
(a) 群



【0063】

【化36】

(b) 群



(上記式中、Xはそれぞれ同一でも異なってもよく、>O基、>S基、または>N-R^f基を示す(R^f基はパーフルオロアルキル基である)。Rはそれぞれ

同一でも異なってもよく、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、パーフルオロアルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基を示す。mは1～4の整数である。)

前記一般式(4)および(6)における Φ_1 および Φ_3 には、(a)群で示される4価の複素環基が、それぞれ所定量で導入されなければならない。4価の複素環基としては、前記一般式(1)および(3)について説明したものが挙げられる。

【0064】

前記一般式(5)および(6)における Ψ_2 および Ψ_3 には、前記(b)群で示される2価の複素環基がそれぞれ所定量で導入されなければならない。2価の複素環基としては、前記一般式(2)および(3)について説明したものが挙げられる。

【0065】

前記一般式(4)における Φ_1 の残部、前記一般式(6)における Φ_3 の残部、および前記一般式(5)における Φ_2 には、すでに説明したような置換または非置換の炭化水素基を4価の置換基として導入することができる。

【0066】

前記一般式(5)における Ψ_2 の残部、前記一般式(6)における Ψ_3 の残部、および前記一般式(4)における Ψ_1 には、すでに説明したような置換または非置換の炭化水素基を2価の置換基として導入することができる。

【0067】

前述の一般式(4)～(6)で表されるポリアミド酸を合成する方法は特に限定されるものではなく、任意の手法を採用することができる。テトラカルボン酸二無水物化合物とジアミン化合物を、不活性ガス雰囲気のもと有機極性溶媒中、無水の条件下で重合させる方法が特に好ましい。

【0068】

前記一般式(4)における Φ_1 、および前記一般式(6)における Φ_3 として前記(a)群で示される4価の複素環基を導入するには、複素環テトラカルボン酸二無水物を使用することができる。例えば、ピラジンテトラカルボン酸二無水物

、ピリダジントトラカルボン酸二無水物、フランテトラカルボン酸二無水物、チオフェンテトラカルボン酸二無水物、ビオキサゾールテトラカルボン酸二無水物、ビチアゾールテトラカルボン酸二無水物などの非置換複素環テトラカルボン酸二無水物、並びに、ピリジントトラカルボン酸二無水物、フェニレンビス（オキサゾールジカルボン酸）二無水物、フェニレンビス（チアゾールジカルボン酸）二無水物、ビフランテトラカルボン酸二無水物、ビチオフェンテトラカルボン酸二無水物などの複素環テトラカルボン酸二無水物の水素基を全てハロゲン基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基などの置換基で置換した置換複素環テトラカルボン酸二無水物などの複素環テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0069】

複素環テトラカルボン酸二無水物としては、ピラジーン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ピリダジーン-3, 4, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、フラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビオキサゾール-4, 4', 5, 5'-テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビチアゾール-4, 4', 5, 5'-テトラカルボン酸二無水物などの非置換複素環テトラカルボン酸二無水物、4-フルオロピリジーン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2-フルオロピリジーン-3, 4, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、4-(トリフルオロメチル)ピリジーン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2-(トリフルオロメチル)ピリジーン-3, 4, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレン-2, 2'-ビス（オキサゾール-4, 5-ジカルボン酸）二無水物、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレン-2, 2'-ビス（チアゾール-4, 5-ジカルボン酸）二無水物、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレン-2, 2'-ビス（オキサゾール-4, 5-ジカルボン酸）二無水物、および2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレン-2, 2'-ビス（チアゾール-4, 5-ジカルボン酸）二無水物などが、特に好ましい。

【0070】

前記一般式(4)における Φ_1 の残部、前記一般式(6)における Φ_3 の残部、および前記一般式(5)における Φ_2 に置換または非置換の炭化水素基を4価の置換基として導入するには、次のようなテトラカルボン酸二無水物を使用することができる。

【0071】

例えば、ピロメリト酸二無水物、ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、クアテルフェニルテトラカルボン酸二無水物、キンクフェニルテトラカルボン酸二無水物、メチレンジフタル酸二無水物、エチレンジフタル酸二無水物、エチリレンジフタル酸二無水物、プロピリレンジフタル酸二無水物、トリメチレンジフタル酸二無水物、テトラメチレンジフタル酸二無水物、ペンタメチレンジフタル酸二無水物、ヘキサフルオロプロピリレンジフタル酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、チオジフタル酸二無水物、スルホニルジフタル酸二無水物、ビス(ジカルボキシフェニル)テトラメチルシロキサン二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、ビス[(ジカルボキシフェニル)プロピル]ベンゼン二無水物、ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ジメチルシラン二無水物、ビス(ジカルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサン二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ピレンテトラカルボン酸二無水物、アントラセンテトラカルボン酸二無水物、フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、アントラキノントテトラカルボン酸二無水物、フェナントレンキノントテトラカルボン酸二無水物、フルオレノントテトラカルボン酸二無水物、エチレントテトラカルボン酸二無水物、ブタントテトラカルボン酸二無水物、シクロブタントテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタントテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、キサンテンテトラカルボン酸二無水物及びビスシクロ[2, 2, 2]オクトー7-エントテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【0072】

これらのテトラカルボン酸二無水物は、すでに説明したような特性基で置換されていてもよい。

【0073】

テトラカルボン酸二無水物としては、3, 6-ジフルオロピロメリト酸二無水物、3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリト酸二無水物、1, 4, 5, 8-テトラフルオロナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラフルオロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 2', 5, 5', 6, 6'-ヘキサフルオロビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、オキシ-4, 4'-ビス(3, 5, 6-トリフルオロフタル酸)二無水物、チオ-4, 4'-ビス(3, 5, 6-トリフルオロフタル酸)二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス(3, 5, 6-トリフルオロフタル酸)二無水物、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジオキシ-4, 4'-ビス(3, 5, 6-トリフルオロフタル酸)二無水物、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレンジオキシ-4, 4'-ビス(3, 5, 6-トリフルオロフタル酸)二無水物、オクタフルオロ-4, 4'-ビフェニレンジオキシ-4, 4'-ビス(3, 5, 6-トリフルオロフタル酸)二無水物が、特に好ましい。

【0074】

上述したようなテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよいし、2種以上の混合として用いてもよい。

【0075】

前記一般式(5)における Ψ_2 および前記一般式(6)における Ψ_3 として前記(b)群で示される2価の複素環基を導入するには、複素環ジアミン化合物を使用することができる。例えば、ジアミノオキサジアゾール、ジアミノチアジアゾール、ジアミノピオキサジアゾール、ジアミノピチアジアゾール、ジアミノオキサゾオキサゾール、ジアミノオキサゾチアゾール、ジアミノチアゾロチアゾール、ジアミノチアゾロチエノチアゾール、ジアミノチアゾロピラジノチアゾールなどの非置換複素環ジアミン、並びに、ジアミノピロール、ジアミノピリジン、ジ

アミノピリダジン、ジアミノピリミジン、ジアミノピラジン、ジアミノトリアジン、フェニレンビス（アミノオキサジアゾール）、フェニレンビス（アミノチアジアゾール）、フェニレンビス（アミノピラゾール）、ジアミノベンゾビスオキサゾール、ジアミノベンゾビスチアゾール、ジアミノビフラン、ジアミノビチオフエン、ジアミノビオキサゾール、ジアミノビチアゾールなどの複素環ジアミンのアミノ基以外の水素基を全てハロゲン基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基などの置換基で置換した置換複素環ジアミンが挙げられる。

【0076】

複素環ジアミン化合物としては、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-チアジアゾール、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-オキサジアゾール、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-チアジアゾール、5, 5'-ジアミノ-2, 2'-ビ-1, 3, 4-オキサジアゾール、5, 5'-ジアミノ-2, 2'-ビ-1, 3, 4-チアジアゾール、5, 5'-ジアミノ-3, 3'-ビ-1, 2, 4-オキサジアゾール、5, 5'-ジアミノ-3, 3'-ビ-1, 2, 4-チアジアゾール、2, 5-ジアミノチアゾロ[5, 4-d]チアゾール、2, 5-ジアミノチアゾロ[4', 5':3, 2]チエノ[4, 5-d]チアゾール、2, 6-ジアミノ-3, 4, 5-トリフルオロピリジン、4, 6-ジアミノ-2, 5-ジフルオロピリミジン、2, 6-ジアミノ-3, 5-ジフルオロピラジン、2, 6-ジアミノ-4-フルオロトリアジン、2, 6-ジアミノ-4-(トリフルオロメチル)トリアジン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレン-2, 2'-ビス(5-アミノオキサジアゾール)、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレン-2, 2'-ビス(5-アミノチアジアゾール)、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレン-2, 2'-ビス(5-アミノオキサジアゾール)、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレン-2, 2'-ビス(5-アミノチアジアゾール)が、特に望ましい。

【0077】

前記一般式(5)における Ψ_2 の残部、前記一般式(6)における Ψ_3 の残部、

および前記一般式(4)における Ψ_1 に置換または非置換の炭化水素基を2価の置換基として導入するには、次のようなジアミン化合物を使用することができる。

【0078】

例えば、フェニレンジアミン、ジアミノビフェニル、ジアミノテルフェニル、ジアミノクァテルフェニル、ジアミノキンクフェニル、ジアミノナフタレン、ジアミノアントラセン、ジアミノピレン、ジアミノペリレン、ジアミノフェナントレン、オキシジアニリン、チオジアニリン、スルホニルジアニリン、メチレンジアニリン、エチレンジアニリン、プロピリデンジアニリン、ヘキサフルオロプロピリデンジアニリン、ヘキサフルオロプロピレンジアニリン、ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェニルチオ)ベンゼン、ビス(アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、ビス[(アミノフェニル)プロピル]ベンゼン、ビス[(アミノフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェニルチオ)ベンゼン、ビス(アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、ビス[(アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノフェノキシ)ジメチルシラン、ビス(アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ジアミノフルオレノン、ビス(アミノフェニル)フルオレン、メチレンジアミン、エタンジアミン、プロパンジアミン、ブタンジアミン、ペタンジアミン、ヘキサレンジアミン、ヘプタンジアミン、オクタンジアミン、ノナンジアミン、デカンジアミン、ビス(アミノプロポキシ)エタン、ビス(アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ジアミノシクロヘキサン、ジアミノビスシクロヘキシル、キシリレンジアミン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン及びビス(アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサンなどが挙げられる。

【0079】

これらのジアミン化合物は、すでに説明したような特性基で置換されていてもよい。

【0080】

ジアミン化合物としては、テトラフルオロー1,3-フェニレンジアミン、テ

トラフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、オクタフルオロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、オキシ-4, 4'-ビス(テトラフルオロ)アニリン、チオ-4, 4'-ビス(テトラフルオロ)アニリン、スルホニル-4, 4'-ビス(テトラフルオロ)アニリン、ジフルオロメチレン-4, 4'-ビス(テトラフルオロ)アニリン、ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(テトラフルオロ)アニリン、テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジオキシ-4, 4'-ビス(テトラフルオロ)アニリン、テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジオキシ-4, 4'-ビス(テトラフルオロ)アニリン、オクタフルオロ-4, 4'-ビフェニレンジオキシ-4, 4'-ビス(テトラフルオロ)アニリンが、特に望ましい。

【0081】

上述したようなジアミン化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。

【0082】

反応時に用いられる有機極性溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-アセチル-ε-カプロラクタム、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ビス(2-エトキシエチル)エーテル、1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1-アセトキシ-2-メトキシエタン、1-アセトキシ-2-エトキシエタン、(2-アセトキシエチル)(2-メトキシエチル)エーテル、(2-アセトキシエチル)(2-エトキシエチル)エーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、ピロリン、ピリジン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、炭酸プロピレン、フェノール、クレゾール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソ

ブチルケトン、シクロヘキサノン、およびアセトニルアセトンなどが挙げられる。

【0083】

これらの有機溶剤は、単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてよい。反応温度は、通常 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、好ましくは $-5\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内である。反応圧力は特に限定されず、常圧で十分反応を進行させることができる。反応時間はテトラカルボン酸二無水物の種類、反応溶媒の種類により異なり、通常は1～24時間で十分である。なお、重合度が上がりにくい場合には、1～10日間反応させることが望まれる。

【0084】

得られるポリアミド酸は、0.5重量%—N—メチル—2—ピロリドン溶液とした際のインヒーレント粘度が0.3 (dL/g)以上、さらには0.3 (dL/g)以上3 (dL/g)以下であることが好ましい。ポリアミック酸のインヒーレント粘度が低すぎる、すなわちポリアミド酸の重合度が低すぎる場合には、耐熱性の十分なポリイミド樹脂を得ることができなくなるおそれがある。一方、インヒーレント粘度が高すぎる、すなわち重合度が高すぎる場合には、その取り扱いが困難になる。

【0085】

本発明の実施形態にかかる複素環含有ポリイミド光学材料を用いてフィルムを製造するに当たっては、通常のポリイミドフィルムの製造法を使用することができる。例えば、上述した前駆体（ポリアミド酸）溶液をシリコンウェハーなどの基板の上に塗布し、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中で、 150°C から 350°C まで段階的に加熱（ $150^{\circ}\text{C}\times 1$ 時間、 $250^{\circ}\text{C}\times 1$ 時間、 $350^{\circ}\text{C}\times 1$ 時間）することによってイミド化する。その後、このイミドフィルムを基板から剥離して、複素環含有ポリイミドフィルムが得られる。

【0086】

あるいは、前駆体の溶液に熱硬化促進剤を添加し、大気中または不活性ガス雰囲気中で、低温・短時間硬化でフィルムを作製することもできる。熱硬化促進剤としては、例えば、4—ヒドロキシピリジン、3—ヒドロキシピリジン、4—ピ

リジンメタノール、ニコチン酸アミド、イソニコチン酸アミド、ピコリンアルデヒドオキシム、ニコチンアルデヒドオキシム、ヒドロキシニコチン酸、2, 2'-ジピリジル、4, 4'-ジピリジル、キノリン、イソキノリン、フェナントリジン、イミダゾール、フタラジン、フェナントロリン、ベンズイミダゾール、N-アセチルグリシン、馬尿酸、3, 5-ジヒドロキシアセトフェノン、ピロガロール、フロログルシノール、没食子酸メチル、没食子酸エチル、ナフタレン-1, 6-ジオール、3-ヒドロキシ安息香酸、および4-ヒドロキシフェニル酢酸などを用いることができる。この場合には、150~250℃程度で10分間~2時間程度の熱処理を施すことによって、フィルムを作製することが可能となる。

【0087】

また、種々の機能性を付与するために、非線形光学色素などの機能性色素を前駆体（ポリアミド酸）溶液に混合してもよい。こうした溶液を基板上に塗布し、加熱することによって、機能性色素が混入した複素環含有ポリイミドフィルムが作製できる。非線形光学色素としては、例えば、4-[エチル(2-ヒドロキシエチル)]アミノ-4'-ニトロアゾベンゼン、4-(ジシアノビニル)-4'-(ジメチルアミノ)アゾベンゼン、4-(ジエチルアミノ)-4'-(トリシアノビニル)アゾベンゼン、4-(ジメチルアミノ)-4'-ニトロスチルベン、4-(ジメチルアミノ)-4'-(ジシアノビニル)スチルベン、4-(ジメチルアミノ)-4'-(トリシアノビニル)スチルベン、4-メトキシ-3-メチル-4'-ニトロスチルベン、N-(4-ニトロベンジリデン)-3-(アセチルアミノ)-4-メトキシアニリン、3-(アセチルアミノ)-4-(ジメチルアミノ)ニトロベンゼン、2-(シクロオクチルアミノ)-5-ニトロピリジン、N-(5-ニトロ-2-ピリジル)プロリノール、2-[4-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-(トリシアノビニル)チオフェン、1-[4-(ジエチルアミノ)フェニル]-4-[5-(トリシアノビニル)-2-チエニル]ブタジエン、1,3-ジエチル-5-[5-(ジュロリジン-9-イル)ペンタジエニリデン]チオバルビツール酸、4-アミノ-4'-ニトロジフェニルスルフィド、4-(ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド=4-ニトロフェニルヒドラゾ

ン、4-(ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド=5-ニトロ-2-ピリジルヒドラゾン、および4-[4-(ジメチルアミノ)ベンジリデン]-2-ニトロフェニル-5-オキサゾロン等が挙げられる。非線形光学色素は、例えば2~30重量%程度の配合量でポリイミド前駆体溶液に加えればよい。

【0088】

以下に、本発明の実施形態にかかる光導波路素子の実施形態を詳細に説明する。なお、いずれの実施形態も埋め込み型、リッジ型、およびスラブ型などの種々の光導波路構造が適用可能であることはいうまでもない。

【0089】

高分子材料を用いた光導波路素子の作製方法としては、以下のような方法が一般的である。まず、基板上にスピコート法やディップ法によりクラッド材料の溶液を塗布して成膜し、必要な硬化処理などを施して下部クラッド層を形成する。得られた下部クラッド層上には、同様にスピコート法やディップ法によりコア材料の溶液を塗布して成膜し、必要な硬化処理などを施すことによってコア層を形成する。

【0090】

さらに、フォトリソグラフならびにドライエッチングなどの微細加工技術を用いて、コア層に所望の導波路パターンを形成する。最後に、コア層上に、スピコート法やディップ法によりクラッド材料の溶液を塗布して成膜し、必要な硬化処理などを施して上部クラッド層を形成する。このような積層工程によって、光導波路が完成する。なお、導波路パターンの形成に当たっては、微細加工技術の他に、成型加工法や感光性樹脂などを用いた描画法による形成方法を採用することもできる。

【0091】

本発明の実施形態にかかるポリイミド光学材料は、下部クラッド層、コア層および上部クラッド層のいずれに用いてもよい。屈折率が異なっていれば、基本構成が同一な材料を用いて各部材を作製することができる。

【0092】

このようにして作製される光導波路素子としては、例えば、直線導波路、曲が

り導波路、分岐導波路、合波導波路、アレイ型光導波路素子やグレーティング型などの波長フィルター素子、熱光学光スイッチ、可変光減衰器、双方向光伝送モジュール、電気光学光変調器などの導波路光デバイスをはじめとして、従来の電気配線基板に光伝送機能を付加した光電気複合光配線基板などの応用が挙げられる。

【0093】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0094】

(1) ポリアミド酸の合成およびポリイミド前駆体の調製

下記表1に示す原料を所定の配合比（モル当量で表示）で用い、以下の手順にしたがってポリアミド酸を合成した。まず、反応器（セパラブルフラスコ）に、所定量のテトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物を採取する。この反応器を冷媒により -5°C ～ 5°C に冷却し、アルゴンガス雰囲気下、メカニカルスターラーで攪拌しながら、N,N-ジメチルアセトアミド100mLを少しずつ加える。この後、アルゴンガス雰囲気下、室温で24時間攪拌して、目的のポリアミド酸を得た。

【0095】

表1ないし4で用いた原料名（テトラカルボン酸無水物およびジアミン化合物）と合成スキームは、以下のとおりである。

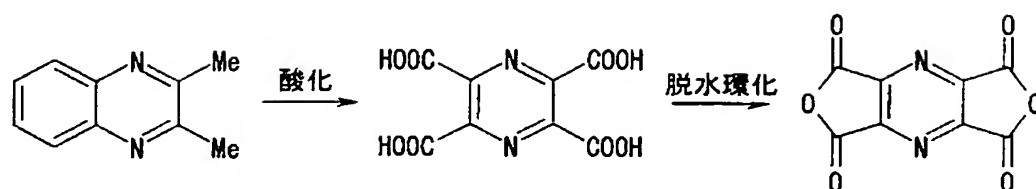
【0096】

*PATA: 2, 3, 5, 6-ピラジントトラカルボン酸二無水物

下記に示すスキームにより合成した。

【0097】

【化 37】



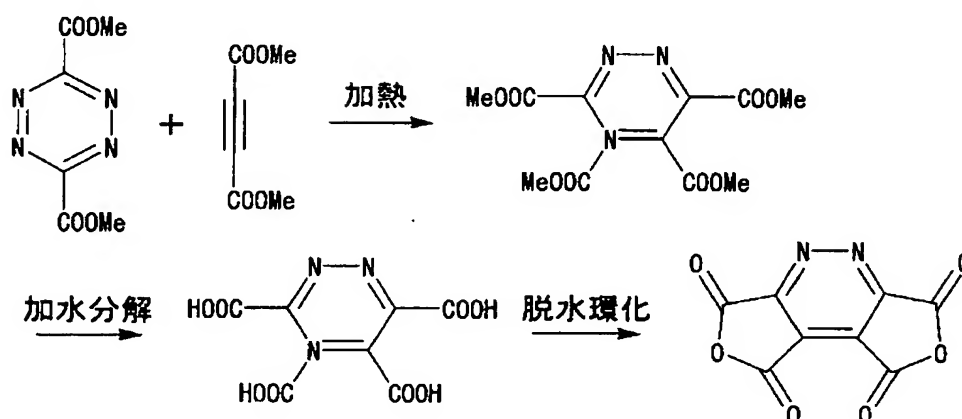
【0098】

*PDTA: 3, 4, 5, 6-ピリダジンテトラカルボン酸二無水物

下記に示すスキームにより合成した。

【0099】

【化 38】



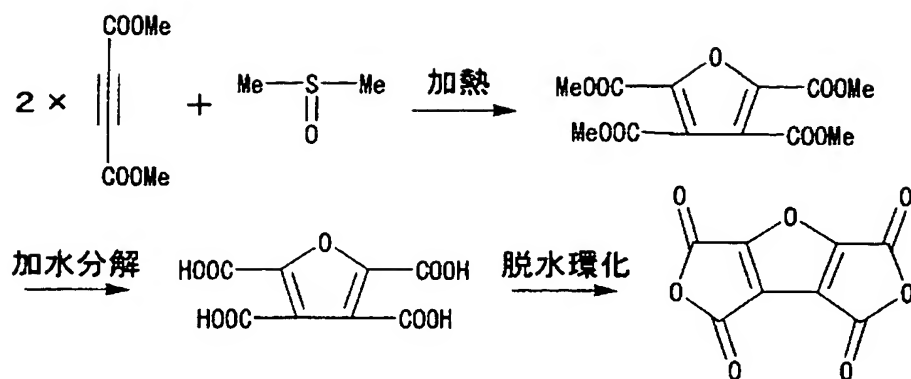
【0100】

*FRTA: 2, 3, 4, 5-フランテトラカルボン酸二無水物

下記に示すスキームにより合成した。

【0101】

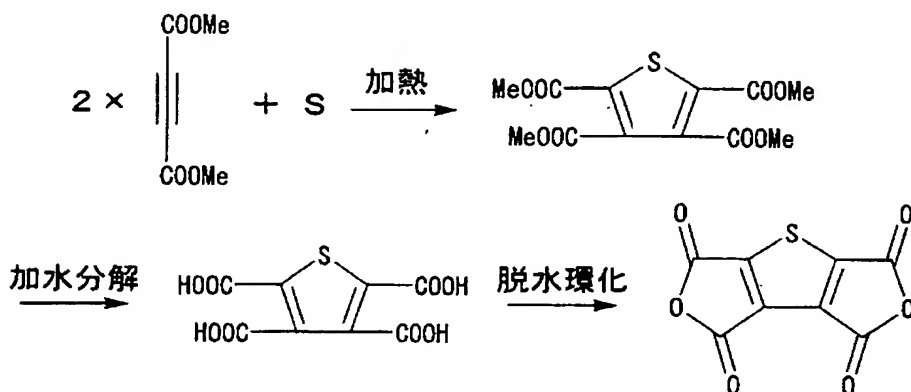
【化 3 9】



* THTA : 2, 3, 4, 5-チオフェンテトラカルボン酸二無水物
下記に示すスキームにより合成した。

【0102】

【化 4 0】

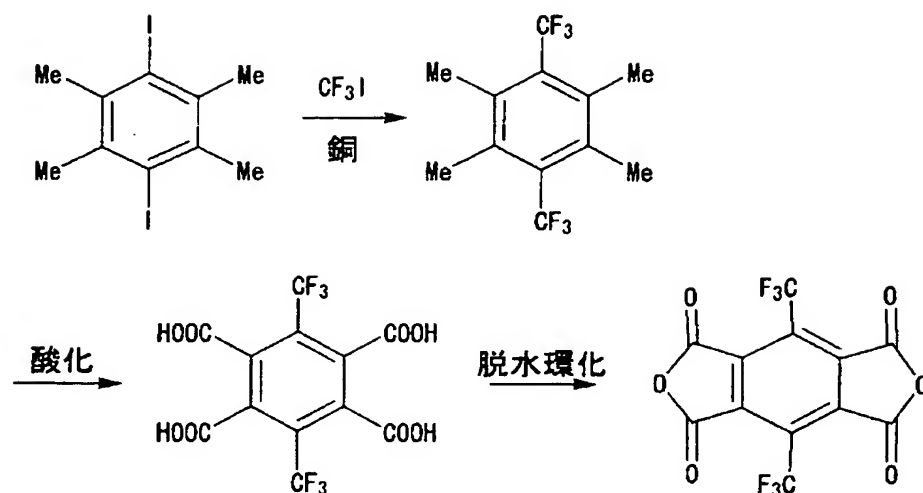


【0103】

* 6FPMA : 3, 6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリト酸二無水物
下記に示すスキームにより合成した。

【0104】

【化 4 1】

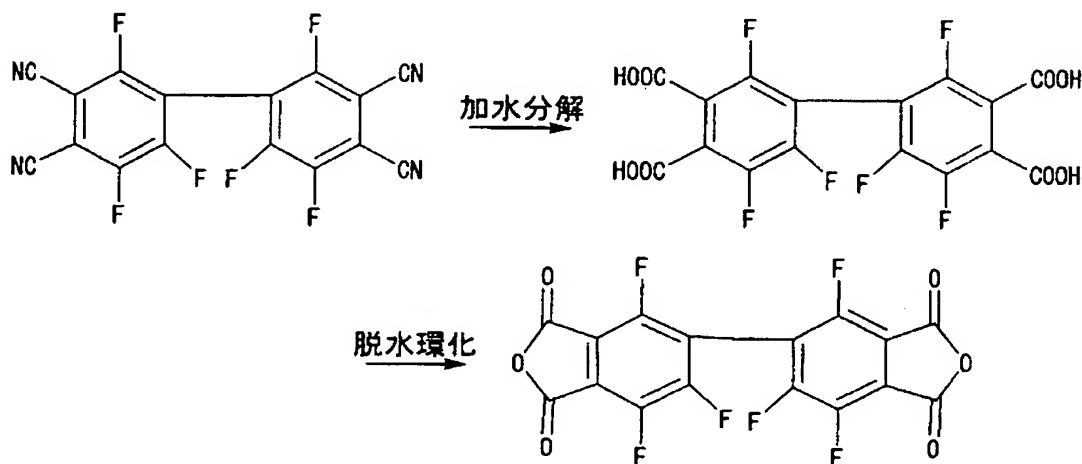


【0105】

* 6FBPTA: 2, 2', 5, 5', 6, 6' -ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
下記に示すスキームにより合成した。

【0106】

【化 4 2】

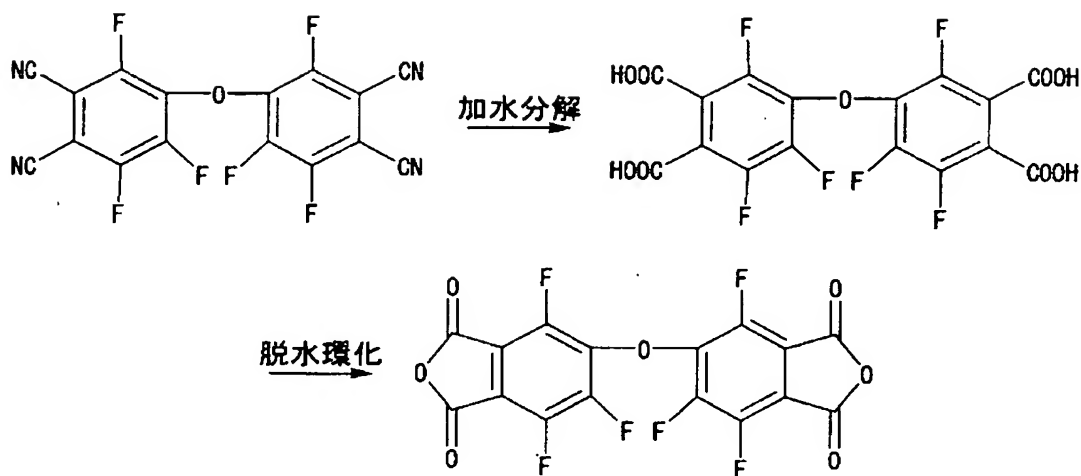


【0107】

* 6FOPTA: オキシ-4, 4' -ビス (3, 5, 6 -ヘキサフルオロフタル酸) 二無水物
下記に示すスキームにより合成した。

【0108】

【化43】



【0109】

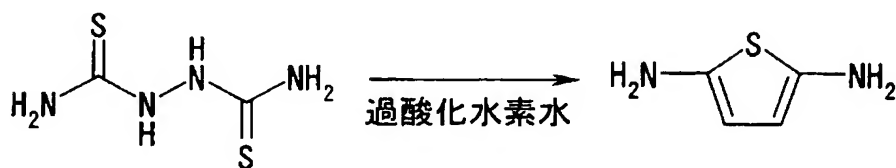
* 6FPPTA: 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-プロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物
市販品を使用。

【0110】

* TDZDA: 2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-チアジアゾール
下記に示すスキームにより合成した。

【0111】

【化44】

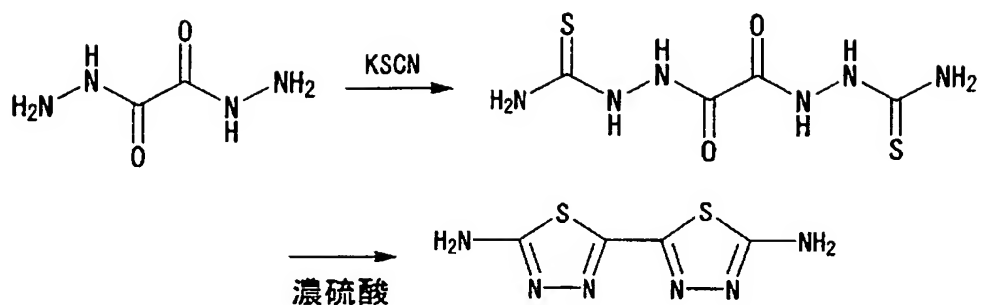


【0112】

* BTDZDA: 5, 5'-ジアミノ-2, 2'-ビ-1, 3, 4-チアジアゾール
以下に示すスキームにより合成した。

【0113】

【化 4 5】



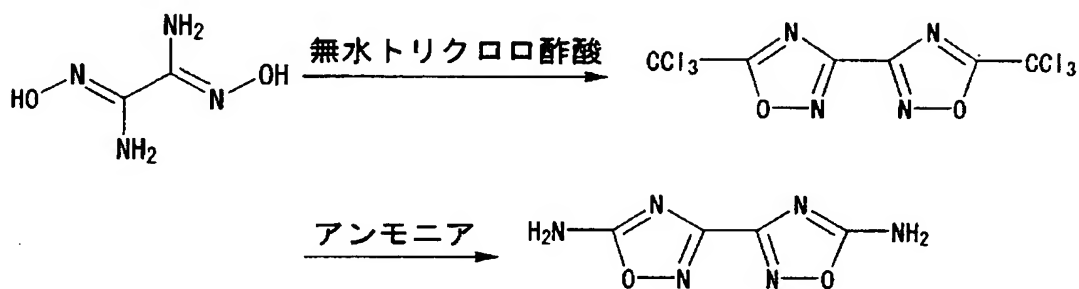
【0114】

*BODZDA: 5, 5'-ジアミノ-3, 3'-ビ-1, 2, 4-オキサジ
アゾール

下記に示すスキームにより合成した。

【0115】

【化 4 6】



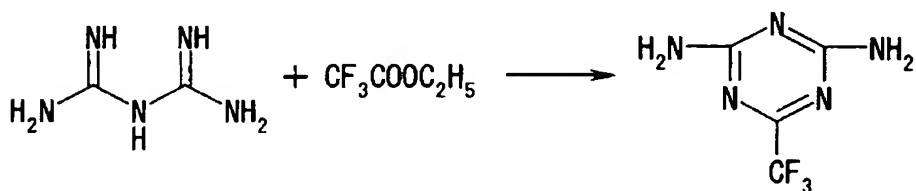
【0116】

*3FTAZDA: 2, 4-ジアミノ-6-トリフルオロメチル-1, 3, 5-
トリアゾール

下記に示すスキームにより合成した。

【0117】

【化 4 7】



【0118】

* 4 FmPDA: 2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン

市販品を精製して使用。

【0119】

* 8 FBPD A: 2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロ-4, 4'-ビフェニルジアミン

市販品を使用。

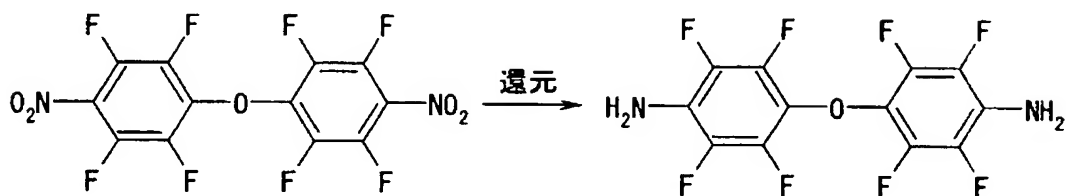
【0120】

* 8 FODA: オキシ-4, 4'-ビス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロアニリン)

下記に示すスキームにより合成した。

【0121】

【化48】



【0122】

* 6 FBPD A: 2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル-4, 4'-ジアミン

市販品を使用。

【0123】

合成したそれぞれのポリアミド酸の0.5重量% N-メチルピロリドン溶液の固有粘度を、30℃において測定した。得られた結果を、用いた原料とともに下記表1ないし4に示す。

【0124】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
PATA	1. 0	1. 0	1. 0	—	—
PDTA	—	—	—	1. 0	—
FRTA	—	—	—	—	1. 0
THTA	—	—	—	—	—
6FPMA	—	—	—	—	—
6FBPTA	—	—	—	—	—
6FOPTA	—	—	—	—	—
6FPPTA	—	—	—	—	—
TDZDA	—	—	—	—	—
BTDZDA	—	—	—	—	—
BODZDA	—	—	—	—	—
3FTAZDA	—	—	—	—	—
4FmPDA	1. 0	—	—	1. 0	1. 0
8FBPDA	—	1. 0	—	—	—
8FODA	—	—	1. 0	—	—
6FBPDA	—	—	—	—	—
濃度 (wt%)	20. 0	20. 0	20. 0	20. 0	20. 0
インヒビrent粘度 (dL/g)	0. 50	0. 42	0. 45	0. 42	0. 53

【0125】

【表 2】

表 2

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
PATA	—	—	—	—	—
PDTA	—	—	—	—	—
FRTA	—	—	—	—	—
THTA	1.0	1.0	0.5	—	—
6FPMA	—	—	—	1.0	—
6FBPTA	—	—	0.5	—	1.0
6FOPTA	—	—	—	—	—
6FPPTA	—	—	—	—	—
TDZDA	—	—	—	1.0	1.0
BTDZDA	—	—	—	—	—
BODZDA	—	—	—	—	—
3FTAZDA	—	—	—	—	—
4FmPDA	1.0	—	1.0	—	—
8FBPDA	—	1.0	—	—	—
8FODA	—	—	—	—	—
6FBPDA	—	—	—	—	—
濃度 (wt%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
インヒビット粘度 (dL/g)	0.55	0.48	0.50	0.40	0.51

【0126】

【表 3】

表 3

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
PATA	—	—	—	—	—
PDTA	—	—	—	—	—
FRTA	—	—	—	—	—
THTA	—	—	—	—	—
6FPMA	—	1.0	—	—	—
6FBPTA	—	—	1.0	—	1.0
6FOPTA	1.0	—	—	1.0	—
6FPPTA	—	—	—	—	—
TDZDA	1.0	—	—	—	—
BTDZDA	—	1.0	1.0	1.0	—
BODZDA	—	—	—	—	1.0
3FTAZDA	—	—	—	—	—
4FmPDA	—	—	—	—	—
8FBPDA	—	—	—	—	—
8FODA	—	—	—	—	—
6FBPDA	—	—	—	—	—
濃度 (wt%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
インーレント粘度 (dL/g)	0.47	0.44	0.53	0.49	0.42

【0127】

【表 4】

表 4

	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 1	比較例 2
PATA	—	—	0.5	—	—
PDTA	—	—	—	—	—
FRTA	—	—	—	—	—
THTA	—	0.5	—	—	—
6FPMA	—	—	0.5	1.0	—
6FBPTA	1.0	0.5	—	—	—
6FOPTA	—	—	—	—	—
6FPPTA	—	—	—	—	1.0
TDZDA	—	—	0.5	—	—
BTZDA	0.5	0.5	—	—	—
BODZDA	—	—	—	—	—
3FTAZDA	0.5	—	—	—	—
4FmPDA	—	0.5	0.5	1.0	—
8FBPDA	—	—	—	—	—
8FODA	—	—	—	—	—
6FBPDA	—	—	—	—	1.0
濃度 (wt%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
インヘレント粘度 (dL/g)	0.38	0.53	0.45	0.38	0.65

【0128】

実施例 1～18 のポリアミド酸のうち、前記一般式 (4) で表わされる繰り返し単位を有するものは、実施例 1～8 のポリアミド酸であり、前記一般式 (5) で表わされる繰り返し単位を有するものは、実施例 9～16 のポリアミド酸である。また、前記一般式 (6) で表わされる繰り返し単位を有するものは、実施例 17～18 のポリアミド酸である。

【0129】

比較例 1 のポリアミド酸は、全フッ素化ポリイミドの前駆体であり、分子中の水素基がすべて置換されるため、フッ素基が過剰に導入されている。また、比較例 2 のポリアミド酸は、部分フッ素化ポリイミドの前駆体であり、熱硬化後のポリイミドの状態でも、分子中に水素基 (C-H 基) を有している。

【0130】

(2) ポリイミドフィルムの作製および物性の測定

前述の方法で得られた実施例 1 および比較例 2 のポリイミド前駆体（ポリアミド酸）の溶液を用いて、光吸収スペクトル測定用のポリイミドフィルムを作製した。まず、スピコート法により 4 インチ径のシリコンウェハー上にポリイミド前駆体溶液を塗布し、窒素ガスが導入された乾燥器中で、室温から昇温して段階的に加熱した。具体的には、150℃で1時間、250℃で1時間、さらに350℃で1時間加熱した。放冷後、ポリイミドフィルムをシリコンウェハーから剥離して、吸収スペクトル測定用のポリイミドフィルムを得た。ポリイミドフィルムは、100℃で2時間真空乾燥した後、波長0.6～1.7 μm の範囲で光吸収スペクトルを測定した。

【0131】

それぞれのポリイミドフィルムについての結果を、図1のグラフに示す。図1中、曲線 a および曲線 b は、それぞれ実施例 1 および比較例 2 についての測定結果である。なお、図1のグラフにおいて、横軸は波長（ μm ）を表わし、縦軸は吸光度（任意単位）である。

【0132】

実施例 1 のポリイミドフィルムは、波長1.0～1.6 μm の範囲でほとんど光吸収がないことが、曲線 a として明確に示されている。これに対して、曲線 b に示されるように、比較例 2 の部分フッ素化ポリイミドは、この波長域で光吸収がある。このことから、本発明の実施形態にかかるポリイミドフィルムは、通信波長域での光透明性に優れていることが確認された。

【0133】

次に、熱重量測定／示差熱分析（TG／DTA）用、熱機械分析（TMA）、吸水率測定用及び耐溶剤性測定用のポリイミドフィルムを、以下の手法により作製した。まず、ポリイミド前駆体の溶液を、75 μm のバーコーターにより1mm×130mm×150mmの大きさのガラス板上に塗布し、110℃で1時間プリベークした。得られたポリアミド酸フィルムをガラス基板から剥離して、内枠100mm×100mmの真鍮枠に固定した。これを窒素ガスが導入された乾燥器中で、室温から昇温して段階的に加熱した。具体的には、150℃で1時間

、250℃で1時間、さらに350℃で1時間加熱して、ポリイミドフィルムを得た。

【0134】

こうして作製されたポリイミドフィルムについて、分解温度、ガラス転移温度(T_g)、吸収率、および耐溶剤性を以下のような手法により測定した。

【0135】

分解温度(5重量%重量減少温度)は、窒素気流中にてTG/DTAにより測定し、ガラス転移温度(T_g)は、TMAにより測定した。吸湿率は、温度20℃、飽和水蒸気下でフィルムを1週間放置し、フィルム表面の水分を拭き取った後、チューブオープン付きカールフィッシャー水分滴定法により測定した。また、耐溶剤性は、10mm×30mmに裁断したポリイミドフィルムをフラスコに採取し、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)50mLを加えて、30℃で1時間攪拌して、形状の変化を目視にて観察した。

【0136】

得られた結果を、各ポリイミドフィルムのフッ素化率および光透明性ととともに、下記表5に示す。

【0137】

【表 5】

表 5

	フッ素化率 (重量%)	光透明性 1.0~1.6 μm	分解 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ガラス転 移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	吸収率 (%)	耐溶剤性
実施例1	20.9	光吸収なし	530	330	0.4	不溶・不変
実施例2	29.7	光吸収なし	520	340	0.4	不溶・不変
実施例3	28.8	光吸収なし	520	300	0.5	不溶・不変
実施例4	20.9	光吸収なし	510	315	0.4	不溶・不変
実施例5	21.6	光吸収なし	535	330	0.3	不溶・不変
実施例6	20.7	光吸収なし	540	335	0.3	不溶・不変
実施例7	29.5	光吸収なし	535	340	0.3	不溶・不変
実施例8	29.1	光吸収なし	530	310	0.3	不溶・不変
実施例9	26.3	光吸収なし	510	310	0.4	不溶・不変
実施例10	23.7	光吸収なし	525	320	0.4	不溶・不変
実施例11	22.9	光吸収なし	520	300	0.5	不溶・不変
実施例12	22.0	光吸収なし	510	315	0.4	不溶・不変
実施例13	20.1	光吸収なし	530	320	0.4	不溶・不変
実施例14	19.6	光吸収なし	525	305	0.5	不溶・不変
実施例15	21.3	光吸収なし	530	320	0.4	不溶・不変
実施例16	25.7	光吸収なし	515	310	0.3	不溶・不変
実施例17	20.3	光吸収なし	530	310	0.3	不溶・不変
実施例18	23.8	光吸収なし	525	305	0.3	不溶・不変
比較例1	38.2	光吸収なし	490	220	0.3	溶解
比較例2	31.1	光吸収あり	530	335	0.4	膨潤

【0138】

表5に示されるように、本発明の実施形態にかかるポリイミドフィルム（実施例1～18）は、分解温度、ガラス転移温度、吸収率、および耐溶剤性のいずれの特性も良好である。

【0139】

実施例1～18のポリイミドフィルムは、分解温度が510～540 $^{\circ}\text{C}$ と非常に高く、比較例1～2のフッ素化ポリイミドに比べても遜色がなく、耐熱分解性に優れていることが確認された。また、ガラス転移温度は、300～340 $^{\circ}\text{C}$ と非常に高く、比較例1の全フッ素化ポリイミドに比べて優れている。さらに比較例2の部分フッ素化ポリイミドに比べても遜色がなく、耐熱性に優れていることが確認された。

【0140】

吸収率に関しては、実施例1～18のポリイミドフィルムは0.3～0.5%と非常に低く、比較例1～2のフッ素化ポリイミドフィルムに比べても遜色がなく、低吸湿性に優れている。

【0141】

しかも、実施例1～18のポリイミドフィルムは、耐溶剤性試験の結果、形状がほとんど変化しなかったのに対し、比較例1の全フッ素化ポリイミドフィルムは、DMACに完全に溶解し、比較例2の部分フッ素化ポリイミドフィルムは、DMAC中で膨潤した。このことから、実施例1～18のポリイミドフィルムは非常に耐溶剤性が高く、本発明の実施形態にかかる複素環含有ポリイミドは耐溶剤性に優れていることが確認された。

【0142】

次に、本発明の実施形態にかかる複素環含有ポリイミド前駆体を用いて、種々の光導波路素子を作製した。

【0143】

(実施例19)

図2は、本実施例で作製した埋め込み型光導波路の構造を示す断面図である。図示する埋め込み型光導波路においては、基板1としてのシリコンウェハー上に、下部クラッド層2および上部クラッド層3が順次積層され、上部クラッド3内にコア4が埋め込まれている。

【0144】

下部クラッド層2、上部クラッド層3およびコア4は、前述の実施例6で調製した複素環含有ポリイミド前駆体を基本構成とする溶液に、熱硬化促進剤として4-ヒドロキシピリジンを固形分中10重量%添加したポリアミド酸ワニスを用いて作製した。それぞれの部材を形成するための複素環含有ポリイミド前駆体は、硬化後のポリイミドフィルムの屈折率がそれぞれ所望の範囲内となるように、原料の組成を変更して合成した。

【0145】

まず、シリコンウェハー1上に、下部クラッド層用の溶液をスピンコーティング

グにより塗布し、200℃で30分程度加熱して膜厚5 μ m程度の下部クラッド層2を形成した。下部クラッド層2の上に、コア層用の溶液を同様に塗布し、200℃で30分程度加熱して膜厚8 μ mのポリイミド層を形成した。フォトリソグラフィおよびドライエッチングといった手法によりポリイミド層をパターンニングして、幅8 μ mのコア層4を形成した。

【0146】

下部クラッド層2およびコア層4の全面に上部クラッド層用の溶液を同様に塗布し、200℃で30分程度加熱して、膜厚5 μ m程度の上部クラッド層3を形成した。

【0147】

以上の工程により、図2に示すような幅8 μ m×高さ8 μ mの埋め込み型チャネル導波路が形成された。

【0148】

得られた埋め込み型光導波路を、ダイシングによりチップ状に切り出して、光学特性を評価した。カットバック法による伝播損失評価では、TM、TE偏波でそれぞれ0.2dB/cm、0.16dB/cmであった。

【0149】

200℃の乾燥雰囲気中でベークして素子の耐熱性を調べたところ、500時間ベーク後でも特性は変化しなかった。また寿命試験として、プレッシャークーテスト(120℃、100%RT、2atm)を実施した結果、特性変動は認められなかった。

【0150】

(実施例20)

図3は、本実施例で作製したリッジ型光導波路の構造を示す断面図である。図示するリッジ型光導波路においては、基板1としてのシリコンウェハー上に、下部クラッド層2およびコア層4が順次形成されている。

【0151】

下部クラッド層2およびコア層4は、前述の実施例19の場合と同様にして調製された溶液を用いて形成した。

【0152】

まず、シリコンウェハー 1 上に、下部クラッド層用の溶液をスピンコーティングにより塗布し、200℃で30分程度加熱して膜厚5 μ m程度の下部クラッド層 2 を形成した。下部クラッド層 2 の上に、コア層用の溶液を同様に塗布し、200℃で30分程度加熱して膜厚5 μ mのポリイミド層を形成した。フォトリソグラフィおよびドライエッチングといった手法によりポリイミド層をパターンニングして、幅8 μ mのコア層 4 を形成した。

【0153】

その結果、図 3 に示すような幅8 μ m×高さ5 μ mのリッジ型導波路が形成された。

【0154】

得られたリッジ型光導波路を、ダイシングによりチップ状に切り出して、光学特性を評価した。カットバック法による伝播損失評価では、TM、TE 偏波でそれぞれ0.3 dB/cm、0.28 dB/cmであった。

【0155】

200℃の乾燥雰囲気中でベークして素子の耐熱性を調べたところ、500時間ベーク後でも特性は変化しなかった。また寿命試験として、プレッシャークッカーテスト(120℃、100%RT、2 atm)を実施した結果、特性変動は認められなかった。

【0156】

(実施例 21)

図 4 は、本実施例で作製したスターカプラーの構成を示す平面図である。

【0157】

埋め込み型光導波路構造を用い、前述の実施例 19 の場合と同様にして調製され溶液を用い、同様の手法により光導波路層 5 を作製した。図示するスターカプラーは、光信号の等分配が行なわれる1×16スターカプラーである。

【0158】

入射ポート 6 から波長1.55 μ mの光を照射したところ、いずれの出射ポート 7 からも、約1/16の強度の光信号が検出された。

【0159】

(実施例 22)

図 5 は、本実施例で作製した方向性結合器の構成を表わす概略図である。

【0160】

埋め込み型光導波路構造を用い、前述の実施例 19 の場合と同様にして調製された溶液を用い、同様の手法により光導波路層 8 を作製した。

【0161】

得られた方向性結合器の入力ポート 9 に光ファイバを結合すると、出力ポート 10 に光が出力された。照射される光の波長 $1.55\mu\text{m}$ のとき、TE 偏光および TM 偏光は、いずれも結合率は 97% 以上であった。また、このとき、接続損失を含む挿入損失は 2 dB であり、3 dB カップラーの過剰損失は 0.2 dB と、いずれも優れた特性を示した。

【0162】

さらに、本実施例の方向性結合器は、 100°C で 100 時間程度熱処理し、高温高湿 (85°C 、85 RH) 雰囲気中に放置した後も、初期と同等の性能を維持し、安定な特性を有することが確認された。

【0163】

(実施例 23)

図 6 は、本実施例で作製した熱光学式光スイッチの構成を表わす斜視図である。図示する熱光学式光スイッチにおいては、基板 11 上に、光導波路層 12 およびヒーター電極 13 が設けられている。

【0164】

光導波路層 12 は、前述の実施例 19 の場合と同様にして調製された溶液を用いて、同様の手法により形成した。コアサイズは $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ とし、分岐路の平面構造は、分岐角が 0.1 度の Y 字分岐とした。上部クラッド層の上には、真空蒸着により Ti を 50 nm、次いで Pt を 200 nm の膜厚で堆積し、フォトリソグラフおよびイオンミリングによりパターンニングして、薄膜ヒーター電極 13 を形成した。

【0165】

以上のような手法により、図6に示すようなデジタル型1×2熱光学光スイッチが得られた。作製した熱光学式スイッチを、ダイシングによりチップ状に切り出して、光学評価に使用した。

【0166】

作製した熱光学式光スイッチに、光ファイバにより波長 $1.55\mu\text{m}$ の光を入射したところ、いずれのヒーター電極13にも通電しない場合には、出力ポートには、それぞれ半分の光が出力された。一方のヒーター電極のみに通電したところ、約100mWの電力の時、非点灯側の出力ポートのみに光が出力されて、スイッチングが確認された。このとき、消光比は20dBであり、切り替え速度は10msecであった。

【0167】

2つのヒーターに交互に100mWの電力を与える動作を 10^4 回繰り返したが、ヒーターの耐久性に変化は認められなかった。

【0168】

(実施例24)

図7は、本実施例で作製したアレイ導波路型光合分波器の構成を表わす概略図である。図示するアレイ導波路型光合分波器は、埋め込み型光導波路技術を用い、前述の実施例19と同様にして調製された溶液を用い、同様の手法により作製した。

【0169】

得られたアレイ導波路型光合分波器においては、入力ポート15から導入された波長 λ_1 、 λ_2 、 \dots 、 λ_8 の波長多重信号は、レンズの働きをする入力スラブ16で空間的に広げられ、アレイ導波路14に結合される。このアレイ導波路はグレーティングの機能を有しており、8つの信号を波長毎に異なる方向へ回折する。出力スラブ17では、波長にしたがって回折された信号光を再び集束して、8本の出力導波路に結合させ、出力ポート18に導く。

【0170】

この光合分波器に波長1545nmから1565nmの光信号を入力して、分波特性を評価した。その結果、各波長の間隔は1.6nm、損失は7dBであり

、クロストークは20 dBであった。前述の実施例22と同様の試験により信頼特性を評価したところ、特性変動は認められなかった。

【0171】

(実施例25)

図8は、本実施例で作製したグレーティング型波長フィルターの構成を表わす平面図である。かかるグレーティング型波長フィルターは、前述の実施例19の場合と同様にして調製された溶液を用い、同様の手法により金属基板（図示せず）上に埋め込み型光導波路を作製することにより形成した。コアの断面サイズは $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ とし、導波路パターン21、22は結合比50%の方向性結合器と直線導波路が接続したものとした。直線導波路部分に屈折率差 2×10^{-3} 、周期 $0.43\mu\text{m}$ 、長さ2mmの屈折率グレーティングを書き込んで、波長フィルターを得た。

【0172】

1. $3.1\mu\text{m}$ 帯のLED光源からの光を、光ファイバを通して波長可変フィルターの入力ポート23に入射し、ドロップポート24から出力された波長の特性を光スペクトルアナライザにより測定した。基板が25℃のとき、ドロップポート24への透過特性は、中心波長1320nm、バンド幅0.5nm、挿入損失9dB、消光比18dBであった。基板を80℃に昇温したところ、中心波長は1310nmとなり、本実施例のグレーティング型波長フィルターが波長可変フィルターとして動作していることが確認された。

【0173】

(実施例26)

図9は、本実施例で作製した双方向光伝送モジュールの構成を表わす斜視図である。図示する双方向光伝送モジュールにおいては、基板27上に、電気配線層28および光導波路層34が形成されている。

【0174】

光導波路層34上には、波長 $1.3\mu\text{m}$ の光送信用レーザーダイオード29および光出力モニタ用のフォトダイオード30が設けられ、これらの光半導体素子によって、送信信号を電気信号から光信号に変換する変換部が構成される。電気

配線層 28 上には、波長 $1.55\ \mu\text{m}$ の光受信用フォトダイオード 31 が設けられ、この光半導体素子によって、受信信号を光信号から電気信号に変換して伝送する伝送部が構成される。光導波路層 34 には、Y 分岐回路からなる光導波路 33 が形成され、Y 分岐回路の分岐部上部には、波長選択フィルター 32 が配置される。

【0175】

こうした構成の双方向光伝送モジュールは、以下のような手法により作製した。まず、基板 27 上に電気配線層 28 を形成し、この上に、前述の実施例 19 の場合と同様にして調製された溶液を用いて同様の手法により光導波路層 34 を形成した。さらに、フォトリソグラフなどの手法によって、光送信用レーザーダイオード 29 および光出力モニタ用のフォトダイオード 30 といった光半導体素子を搭載する領域の光導波路層 34 を剥離し、光半導体素子と光導波路層の結合部分、ならびに波長フィルター 32 を搭載する領域に、ダイシングにより矩形溝を形成した。

【0176】

次いで、電気配線層部分に Au/Sn はんだ層を形成し、このはんだ層を溶融して光受信用フォトダイオード 31 を搭載、接続した。その後、波長フィルター 32 を光導波路層中央の矩形溝に固定し、光ファイバを前記 V 溝に接着剤を用いて固定した。以上の工程により、光伝送特性および耐熱性に優れた双方向光伝送モジュールを低コストで作製することができた。

【0177】

得られた双方向光伝送モジュールは、クロストークが $-35\ \text{dB}$ と小さいことが確認された。

【0178】

(実施例 27)

図 10 は、本実施例で作製した光電気複合配線基板の構成を表わす断面図である。図示する光電気複合配線基板においては、支持基板 36 の裏面に、半導体チップ 37 がマイクロバンプ 38 により接続されている。マイクロバンプ 38 は、半導体チップ 37 の電極取り出し口として機能する。

【0179】

支持基板36の表面には、電気配線43が形成され、この電気配線43は、基板を貫通する電気配線によって前述の半導体チップ37に接続される。電気配線43に接続して、半導体レーザーやLEDなどの発光素子39およびフォトダイオードなどの受光素子40が配置され、これらは絶縁層41で絶縁される。さらに、発光素子39および受光素子40に接続して、両側面に傾斜面を有する光導波路層42が絶縁層41上に設けられる。光導波路層42は、前述の実施例19の場合と同様にして調製された溶液を用いて、同様の手法により作製した。

【0180】

かかる構成の光電気複合配線基板は、電気配線43を通して電源（図示せず）から電力が供給されることによって、半導体チップ37、発光素子39、および受光素子40が動作する。半導体チップ37から発光素子39に電気信号が出力されると、発光素子39はこの電気信号を光信号に変換し、変換した光信号を出力する。この光信号は、光導波路の一方の側面に形成されている傾斜面に入射し、ほぼ垂直に反射して光導波路層内に導入される。

【0181】

光導波路層内に導かれた光信号は、そのまま伝播して他方の側面の傾斜面で反射し、受光素子40に導入される。受光素子40で光信号は電気信号に変換され、その信号は半導体チップ37に出力される。こうして、2つの半導体チップ37の間では、光導波路層42を介して光信号が高速に伝送される。

【0182】

（実施例28）

図11は、本実施例で作製した光変調器の構成を表わす斜視図である。図示する光変調器においては、シリコン基板45上に、下部電極46、下部クラッド層47、コアパターン層48、上部クラッド層49が形成され、表面には上部電極50が配置されている。

【0183】

こうした光変調器は、以下のような手法により作製した。まず、シリコン基板1上に真空蒸着法により、Cr500ÅとAu2000Åとを順次積層して下部

電極 46 を形成した。下部電極 46 上には、前述の実施例 19 の場合と同様にして調製された溶液を用いて同様の手法により、下部クラッド層 47 を $5\mu\text{m}$ の厚さで形成し、さらにこの上にコア層を形成した。コア層の形成には、前述の実施例 19 の場合と同様にして調製された溶液に、非線形光学分子として DRI (Disperse Red 1) を固形分中 5 重量% 添加し、熱硬化促進剤として 4-ヒドロキシピリジンを固形分中 10 重量% 添加したポリイミドワニスを用いた。このポリイミドワニスを、下部クラッド層 47 上にスピンコートし、溶媒除去後、プリベークを行なってコア層を形成した。

【0184】

この積層膜上に、真空蒸着法により Au 上部電極を 2000\AA 形成し、窒素雰囲気下、高温で DC 電圧を上下電極間に印加して、ポーリング処理を行なった。ポーリング後には、上部 Au 電極を除去し、レジスト膜を形成した。マッハツェンダー型導波路パターンマスクを用いて、レジスト膜を露光・現像し、ドライエッチングマスク用パターンを形成した。酸素ガスを用いた反応性イオンエッチングによって、ポーリング処理後のコア層を加工し、コアパターン層 48 が得られた。マスクパターンを除去した後、下部クラッド層と同様の材料により上部クラッド層 49 を形成した。

【0185】

さらに、コア導波路上に上部電極 50 を形成して、本実施例の光変調器が得られた。

【0186】

導波路入力ポートから波長 $1.3\mu\text{m}$ のレーザー光を導入し、伝播損失、電気光学定数、および π シフト電圧を評価した。その結果、伝播損失は 0.5 dB/cm 、電気光学定数は 10 pm/V 、 π シフト電圧は 15 V であった。また、電極に高周波信号を印加して、出力ポートに出射される光強度を光スペクトルアナライザで観察したところ、 100 MHz での変調が確認された。

【0187】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の一形態によれば、光電子集積回路を作製するに

十分な耐熱性と耐溶剤性とを備え、近赤外域光、特に光通信波長域（ $1.0 \sim 1.7 \mu\text{m}$ ）における光透過損失の極めて少ない有機ポリマー光学材料として使用可能なポリイミド光学材料、およびこれを合成するためのポリイミド前駆体溶液が提供される。本発明の他の態様によれば、容易に製造することができるとともに優れた耐熱性を有し、光損失の少ない光導波路素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

ポリイミドフィルムの吸収スペクトル図。

【図 2】

実施例で作製した埋め込み型光導波路の構成を示す断面図。

【図 3】

実施例で作製したリッジ型光導波路の構成を示す断面図。

【図 4】

実施例で作製したスターカプラーの構成を示す平面図。

【図 5】

実施例で作製した方向性結合器の構成を表わす概略図。

【図 6】

実施例で作製した熱光学スイッチの構成を表わす斜視図。

【図 7】

実施例で作製したアレイ導波路型光合分波器の構成を表わす概略図。

【図 8】

実施例で作製したグレーティング型波長フィルターの構成を表わす平面図。

【図 9】

実施例で作製した双方向光伝送モジュールの構成を表わす斜視図。

【図 10】

実施例で作製した光電気複合配線基板の構成を表わす断面図。

【図 11】

実施例で作製した光変調器を表わす斜視図。

【符号の説明】

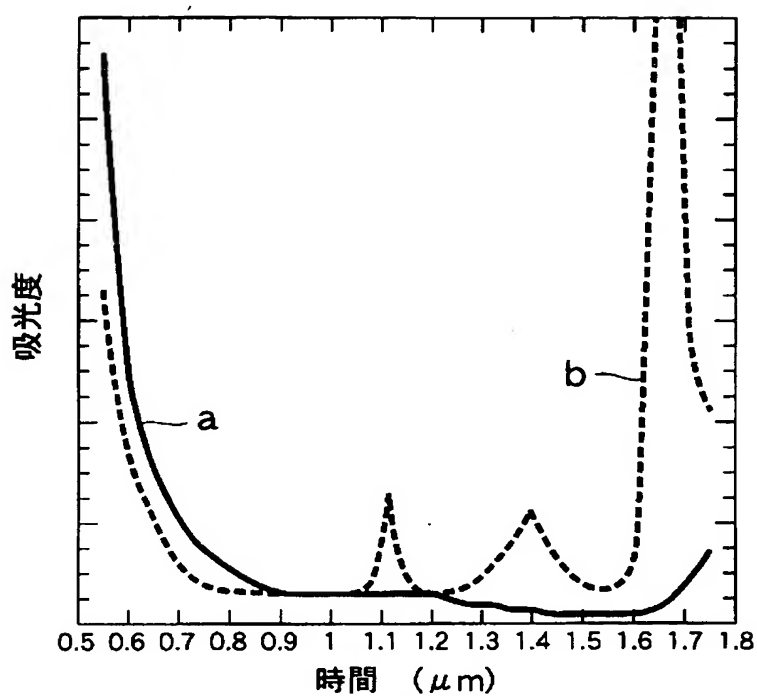
- 1 …基板
- 2 …下部クラッド層
- 3 …上部クラッド層
- 4 …コア層
- 5 …光導波路層
- 6 …入射ポート
- 7 …出射ポート
- 8 …光導波路層
- 9 …入力ポート
- 1 0 …出力ポート
- 1 1 …基板
- 1 2 …導波路
- 1 3 …電極
- 1 4 …アレイ型導波路
- 1 5 …入力ポート
- 1 6 …入力スラブ
- 1 7 …出力スラブ
- 1 8 …出力ポート
- 2 0 …グレーティング
- 2 1 …導波路パターン
- 2 2 …導波路パターン
- 2 3 …入力ポート
- 2 4 …ドロップポート
- 2 5 …出力ポート
- 2 7 …基板
- 2 8 …電気配線層
- 2 9 …光送信用レーザーダイオード
- 3 0 …光出力モニタ用フォトダイオード
- 3 1 …光受信用フォトダイオード

- 3 2 …波長選択フィルター
- 3 3 …光導波路
- 3 4 …光導波路層
- 3 6 …支持基板
- 3 7 …半導体チップ
- 3 8 …マイクロバンプ
- 3 9 …発光素子
- 4 0 …受光素子
- 4 1 …絶縁層
- 4 2 …光導波路層
- 4 3 …電気配線
- 4 5 …シリコン基板
- 4 6 …下部電極
- 4 7 …下部クラッド層
- 4 8 …コアパターン層
- 4 9 …上部クラッド層
- 5 0 …上部電極

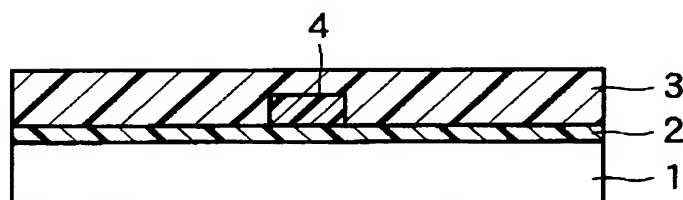
【書類名】

図面

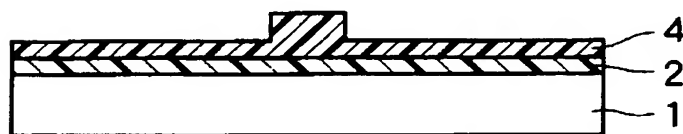
【図 1】



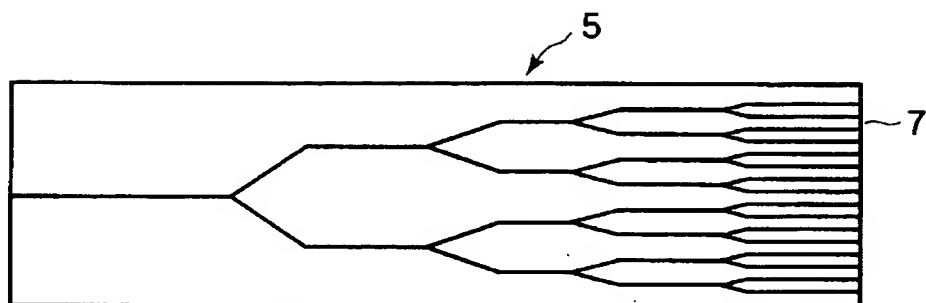
【図 2】



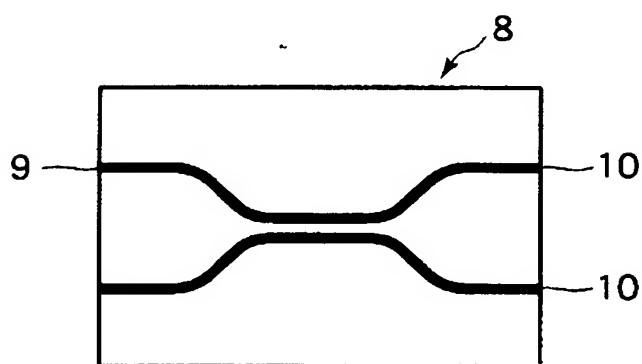
【図 3】



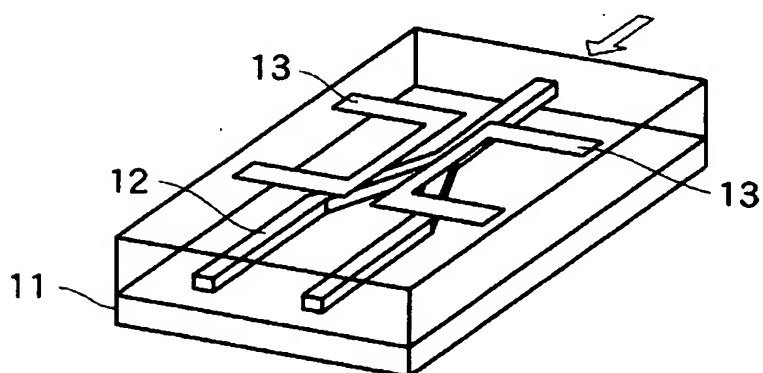
【図 4】



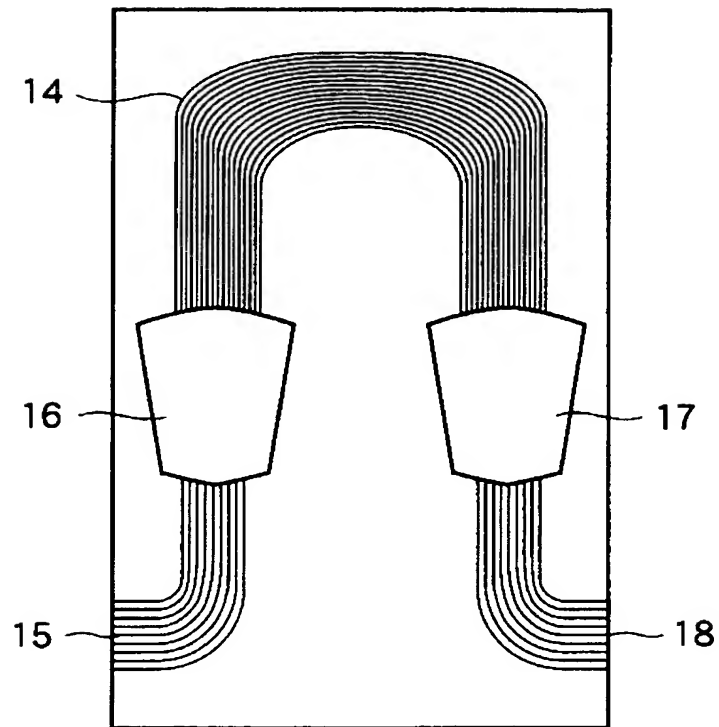
【図 5】



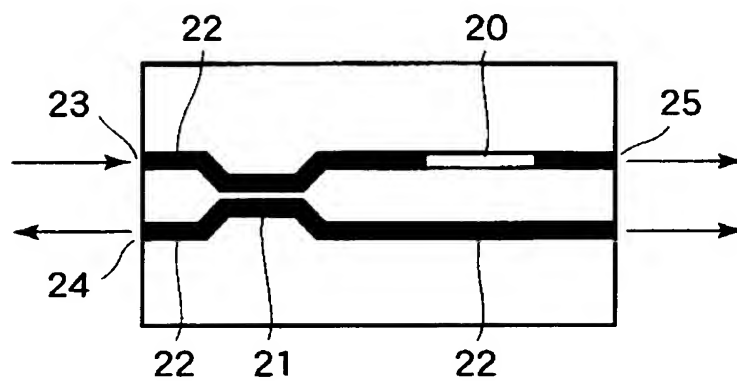
【図 6】



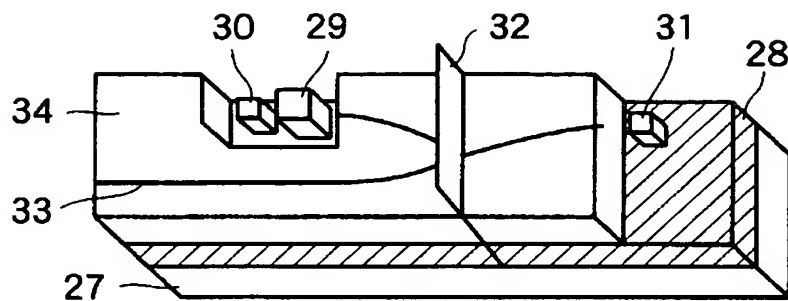
【図 7】



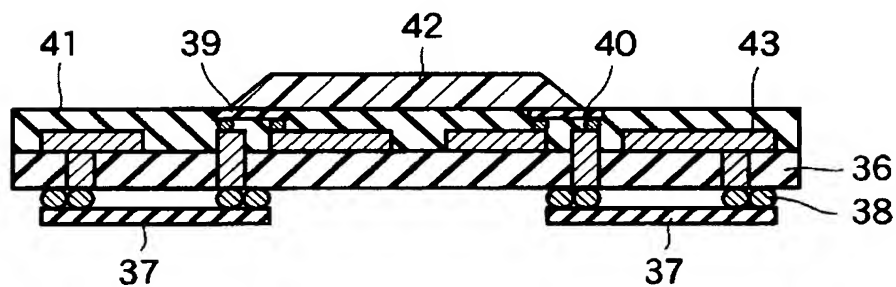
【図 8】



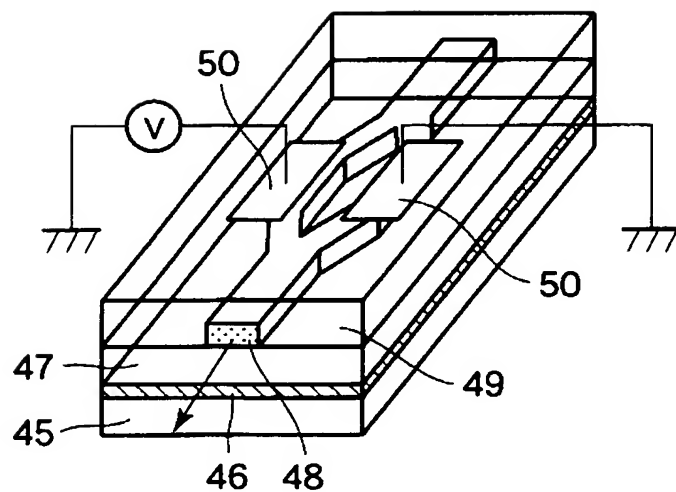
【図 9】



【図 10】



【図 11】



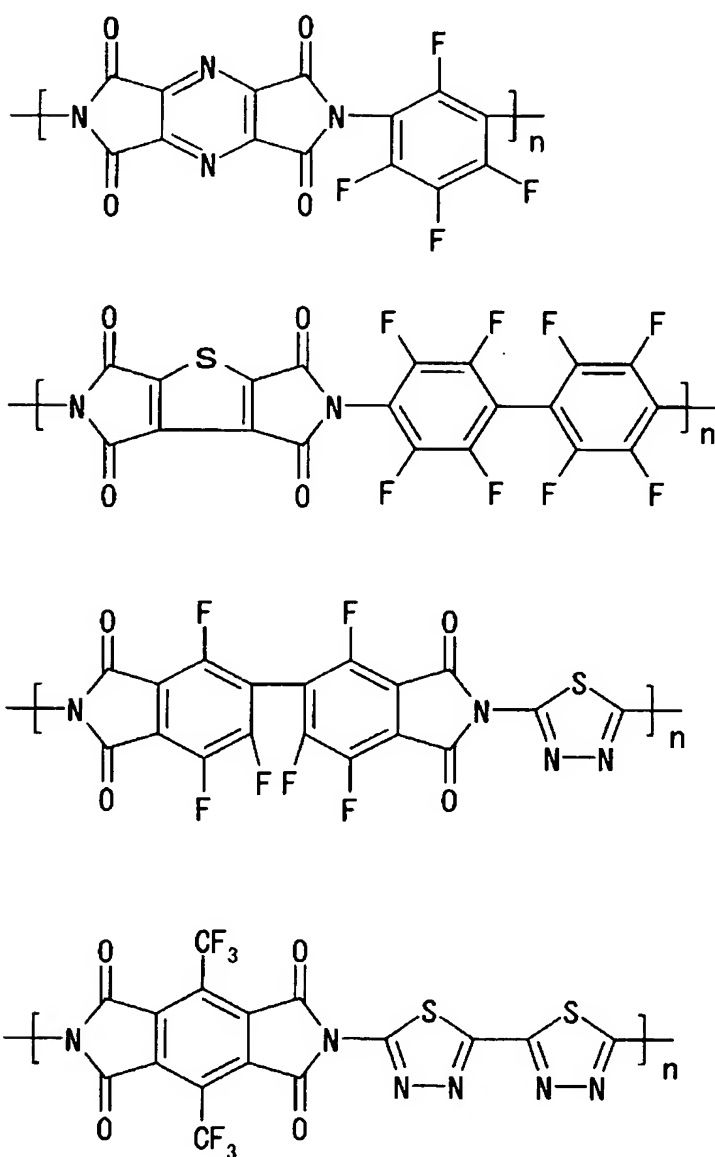
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光電子集積回路を作製するに十分な耐熱性と耐溶剤性を備え、近赤外域光、特に光通信波長域（1.0～1.7 μm ）における光透過損失の極めて少ない有機ポリマー光学材料として使用可能なポリイミド光学材料を提供する。

【解決手段】 下記化学式で表わされる繰り返し単位を有する複素環含有ポリイミドを含有するポリイミド光学材料である。

【化1】



【選択図】 なし

() 特願 2002-318239

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日 2001年 7月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2003年 5月 9日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝